

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

**Mechanické a korozní vlastnosti galvanicky  
vylučovaných povlaků na bázi zinku**

**Disertační práce**

Studijní program:	P2301 Strojní inženýrství
Studijní obor:	2303V002 Strojírenská technologie
Školitel:	prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.
Doktorand:	Ing. Xenie Ševčíková

Ostrava 2012

**ANOTACE****Mechanické a korozní vlastnosti galvanicky vyloučených povlaků na bázi zinku**

Požadavky kladené na zvýšení kvalitativní úrovně fyzikálně – mechanických vlastností galvanicky vyloučených povlaků a značný tlak vyvíjený na provozovatele povrchových úprav z hlediska ekologického a ekonomického vedení provozoven zásadně ovlivňují rozvoj stávajících technologií a následný vývoj nových alternativ povlakových systémů. Galvanicky vylučované systémy na bázi Zn povlaků, legovaných Zn povlaků a jejich konverzních úprav deklarují širokou škálu kombinací alternujících dodatečné konverzní chromátovací úpravy na bázi šestivalentního chromu  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  nežádoucí ekologické zátěže. Nejrozšířenější aplikací náhrady jsou v současné době galvanické povlaky následně pasivované tzv. černou, modrou nebo transparentní pasivací bez obsahu  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Tyto pasivace však postrádají jednu ze zásadních protikorozních vlastností šestivalentního chromu tzv. schopnost regenerace (samohojivost). Na základě této skutečnosti nelze provádět globální alternaci, ale vyvstává potřeba rozsáhlé verifikace četných kombinací a rozšíření systémů na experimentální úrovni.

Disertační práce je zaměřena na studium a selekci vhodných alternativ náhrady galvanických povlaků Zn a slitinových povlaků ZnNi, ZnFe a konverzních úprav eliminujících potřebu nanášení chromátových vrstev obsahujících šestivalentní chrom, který se řadí mezi látky životnímu prostředí nebezpečné. Koncepce experimentální části byla zaměřena na testování korozně ochranných vlastností vybraných, v praxi nejrozšířenějších, povlakových systémů stávajících a alternujících variací. Výsledná srovnání a hodnocení jsou zaměřena na usnadnění orientace při volbě vhodné alternativy povrchové úpravy v součinnosti s provozně technologickými požadavky. Zkouška adhezního opotřebení a tvrdosti dotváří ucelený obraz, o fyzikálně - mechanických vlastnostech jednotlivých složek povlakových systémů ve smyslu základní galvanické vrstvy, konverzního povlaku a dokončující úpravy.

**ANNOTATION****Mechanical and corrosion properties of galvanic coatings based on zinc.**

The requirements for increasing the quality level of physical - mechanical properties of galvanic coatings and excluded significant pressure on the operator finishes the ecological and economic management facilities substantially influence the development of existing technologies and the subsequent development of new coating systems alternatives.

Galvanic systems based on secreted Zn coatings alloyed Zn coatings and their conversion modifications declare a wide range of combinations of alternating conversion chromating additional adjustments based on chromium  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  hexavalent adverse environmental impact. The most widespread application of compensation is currently galvanic coatings subsequently passivated so-called black, blue or transparent passivation  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -free. The passivation but lack one of the major anti-corrosion properties of chromium called hexavalent self-healing. Based on this fact can not make global alternation, but there is a need extensive verification and expansion of numerous combinations of experimental systems level.

Dissertation thesis is focused on the study and selection of suitable alternatives to eliminate the need for compensation chromate coating layers containing hexavalent chromium, which is one of the environmentally hazardous substances. The concept of the experimental part was aimed mainly at testing the corrosion resistance of coating systems and alternating current combinations. The resulting facilitate comparison and assessment in practice orientation and choice of suitable alternatives coating operation in conjunction with the technological requirements. Test adhesive wear and microhardness completes a comprehensive picture of the physical - mechanical properties of individual components of coating systems in terms of basic electroplating layer, conversion coating and sealing.

## Obsah

<i>Seznam použitého značení.....</i>	<i>7</i>
<i>Seznam prvků a látek.....</i>	<i>9</i>
<b>1. Úvod .....</b>	<b>11</b>
<b>2. Hodnocení současného stavu.....</b>	<b>13</b>
<b>3. Trendy katodicky vylučovaných povlaků.....</b>	<b>17</b>
<b>4. Základní aspekty elektrochemického vylučování kovů.....</b>	<b>21</b>
4.1 Principy elektrolytického vylučování.....	21
4.2 Obecná charakteristika elektrodových dějů .....	22
4.2.1 Obecná charakteristika katodického vylučování.....	22
4.2.2 Elektrodový potenciál .....	23
4.2.3 Polarizace elektrod.....	24
4.2.4 Polarizace chemická a koncentrační.....	26
4.3 Princip elektrolýzy.....	27
4.4 Galvanické pokovování.....	28
4.4.1 Význam potenciálové řady.....	30
4.4.2 Vodíkové přepětí:.....	31
4.4.3 Aplikace Faradayových zákonů v oblasti katodického vylučování kovů.....	31
4.4.4 Výpočet doby pokovování:.....	32
4.5 Proudová účinnost.....	33
4.6 Vodíkový exponent galvanických lázní .....	34
4.6.1 Výklad a definice pH: .....	35
4.7 Vodivost galvanických lázní .....	36
4.7.1 Hloubková účinnost galvanické lázně: .....	37
4.7.2 Vícestupňové elektrodové reakce.....	37
<b>5. Charakteristika galvanického vyloučení povlaků .....</b>	<b>39</b>
5.1.1 Kyanidové lázně (alkalické).....	39
5.1.2 Alkalické zinkovací lázně bezkyanidové .....	39
5.1.3 Bezkyanidové alkalické lázně .....	42
5.2 Kyselé zinkovací lázně .....	44
5.2.1 Slabě kyselé zinkovací lázně .....	44
5.3 Katodicky vyloučené slitinové povlaky na bázi Zn .....	47
5.3.1 Slitinový povlak ZnFe .....	48
5.3.2 Slitinový povlak ZnNi.....	51

<b>6. Konverzní a dokončující povlaky .....</b>	<b>55</b>
6.1 Konverzní vrstvy chromátové .....	56
6.1.1 Klasické chromátování .....	57
6.1.2 Obecný reakční mechanismus .....	59
6.1.3 Základní reakce vzniku chromátové vrstvy.....	59
6.2 Konverzní úpravy pasivační .....	60
6.2.1 Tenkovrstvá a silnovrstvá pasivace .....	60
6.2.2 Dvoustupňová pasivace .....	61
6.3 Závěrečné úpravy utěsnění .....	62
<b>7. Předúpravy povrchu .....</b>	<b>64</b>
7.1 Mechanické předúpravy: .....	65
7.1.1 Tryskání .....	65
7.1.2 Omílání.....	66
7.2 Chemické předúpravy .....	66
7.2.1 Charakteristika odmašťování .....	67
7.2.2 Aplikace a využití tenzidů .....	67
7.2.3 Elektrolytické odmašťování .....	70
7.2.4 Moření .....	71
7.2.5 Moření v kyselině sírové.....	71
7.2.6 Moření v kyselině chlorovodíkové .....	72
<b>8. Cíle disertační práce.....</b>	<b>74</b>
<b>9. Kontrolní parametry galvanického procesu .....</b>	<b>75</b>
9.1 Zkoušky v Hullově vaničce.....	75
9.2 Vlastnosti galvanicky vyloučených povlaků.....	79
9.2.1 Vzhledové vlastnosti .....	79
9.2.2 Drsnost povrchu .....	79
9.2.3 Odolnost proti opotřebení .....	80
9.2.4 Korozně ochranné vlastnosti .....	81
9.2.5 Tloušťka vyloučeného povlaku .....	82
9.3 Vady galvanicky vyloučených povlaků .....	83
<b>10. Techniky experimentálních šetření.....</b>	<b>86</b>
<b>11. Experimentální část.....</b>	<b>87</b>
11.1 Metody měření - přístroje a vybavení:.....	87
11.2 Popis a specifikace zkušebních vzorků .....	89
11.3 Vizuální kontrola kvality vyloučeného povlaku. ....	92
11.4 Měření drsnosti povrchu.....	93

11.4.1	Metoda měření tloušťky povlaku.....	94
11.4.2	Kontrola a stanovení tloušťky povlaků .....	94
11.5	Zkouška odolnosti proti opotřebení .....	95
11.5.1	Metodika zkoušky opotřebení.....	97
11.6	Měření tvrdosti povlaku a povlakových systémů .....	98
11.7	Korozní zkouška v neutrální solné mlze (NSS) .....	99
<b>12.</b>	<b>Souhrnná hodnocení výsledků a diskuse .....</b>	<b>101</b>
12.1.1	Hodnocení vzhledových vlastností.....	101
12.1.2	Stanovení tloušťky povlaků .....	104
12.1.3	Specifikace drsnosti povlaků.....	106
12.1.4	Hodnocení adhezivního opotřebení .....	106
12.1.5	Měření tvrdosti - nanoindentace .....	110
12.1.6	Hodnocení korozní odolnosti .....	112
<b>13.</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>114</b>
	<b>Vědecký přínos. ....</b>	<b>120</b>
	<b>Seznam literatury .....</b>	<b>121</b>
	<b>Seznam publikací autora .....</b>	<b>129</b>
	<b>Seznam příloh .....</b>	<b>134</b>

**Seznam použitého značení**

Zkratka	Název	Jednotka
AASS	zkouška v kyselém solném mlze	[-]
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály	[-]
CAAS	zkouška v solném mlze s ionty mědi	[-]
CMC	kritická micelární koncentrace	[-]
CVD	chemické vakuové nanášení	[-]
ČSN	Česká státní norma	[-]
DIN	Německá průmyslová norma	[-]
EN	Evropská norma	[-]
GPS	geometrické požadavky na výrobky	[-]
ISO	Mezinárodní norma	[-]
NSS	neutrální solná mlha	[-]
PVD	fyzikální vakuové nanášení	[-]
TL	technická list	[-]
TP	technický předpis	[-]
VW	Volkswagen	[-]
A	ampermetr	[-]
Ac	elektrochemický ekvivalent	[g.C <sup>-1</sup> ]
a <sub>Red</sub> , a <sub>Ox</sub>	aktivita redukované a oxidované formy látky	[-]
D	průměr kuličky	[mm]
E	elektrodový potenciál elektrody	[-]
E <sup>0</sup>	standardní elektrodový potenciál	[-]
E <sub>o</sub>	standardní potenciál kovu	[-]
E <sub>r</sub>	bezprůtokový elektrolytický potenciál	[-]
F	Faradayova konstanta	[96485 C.mol <sup>-1</sup> ]
G	vodivost	[Ω <sup>-1</sup> ]
h	hloubka kaloty	[mm]
I	elektrický proud	[A]
i	proudová hustota	[A]
j	proudová hustota	[A.m <sup>-1</sup> ]
j <sub>k</sub>	katodická proudová hustota	[A.dm <sup>-2</sup> ]
L	průměr kaloty (délka tětiny)	[mm]

Zkratka	Název	Jednotka
m	hmotnost vyloučené látky	[g]
Mm	molární hmotnost iontu	[g.mol <sup>-1</sup> ]
MW	micelární hmotnost	[-]
N	agregační číslo	[-]
n	látkové množství (mocenství) kovů Me	[mol]
pH	vodíkový exponent	[-]
Q	elektrický náboj prošlý elektrolytem	[C]
R <sub>1</sub>	elektrický odpor	[Ω]
R	molární plynová konstanta	[8,314 J.(K.mol) <sup>-1</sup> ]
r	poloměr kuličky	[mm]
r <sub>a</sub>	anodický proudový výtěžek	[%]
r <sub>k</sub>	katodický proudový výtěžek	[%]
r <sub>1</sub> , r <sub>2</sub> , x, y	rozměry probrus	[mm]
Ra	průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu	[μm]
Rku	špičatost posuzovaného profilu	[-]
Rp	nejvyšší výška výstupku profilu	[μm]
Rq	průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu	[μm]
Rsk	šikmost posuzovaného profilu (součinitel asymetrie)	[-]
Rv	největší hloubka prohlubně profilu	[μm]
Rz	nejvyšší výška profilu	[μm]
s	specifická hmotnost vyloučeného kovu	[g.cm <sup>-3</sup> ]
S	plocha předmětu	[dm <sup>2</sup> ]
t	čas	[s]
T	absolutní teplota	[K]
t <sub>p</sub>	tloušťka povlaku	[mm]
V <sub>1</sub>	voltmeter	[-]
V <sub>2</sub>	voltmeter	[-]
z	počet elektronů, které jsou potřeba při vyloučení jedné molekuly	[-]
κ	specifická vodivost (konduktivita)	[Ω <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> ]
λc	délka měřeného úseku	[mm]
v	počet e- vyměněných při elektrodovém ději	[-]
ρ <sub>s</sub> (P)	specifický odpor vodiče	[Ω. m]



**Seznam prvků a látek**

Zkratka	Název	Jednotka
Ag	stříbro	[-]
Al	hliník	[-]
Au	zlato	[-]
Ba	barium	[-]
Be	beryllium	[-]
Ca	vápník	[-]
Cd	cadmium	[-]
Co	kobalt	[-]
Cr	chrom	[-]
Cu	měď	[-]
F	fluor	[-]
Fe	železo	[-]
H	vodík	[-]
Hg	rtuť	[-]
In	indium	[-]
K	draslík	[-]
Li	litium	[-]
Me	kov	[-]
Mg	hořčík	[-]
Na	sodík	[-]
Ni	nikl	[-]
Pb	olovo	[-]
Pt	platina	[-]
Rb	rubidium	[-]
Sn	cín	[-]
Sr	stroncium	[-]
Ti	titan	[-]
Zn	zinek	[-]
Cr <sup>VI</sup>	chrom v oxidačním stupni VI	[-]
Cr <sup>III</sup>	chrom v oxidačním stupni III	[-]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematit	[-]

Zkratka	Název	Jednotka
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	magnetit	[-]
$\text{FeCl}_2$	chlorid železnatý	[-]
$\text{FeO}$	wüstyt	[-]
$\text{FeSO}_4$	síran železnatý	[-]
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	kyselina chromová	[-]
$\text{H}_2\text{O}$	voda	[-]
$\text{H}_2\text{O}_2$	peroxid vodíku	[-]
$\text{H}_2\text{SO}_4$	kyselina sírová	[-]
$\text{H}_3\text{O}^+$	oxoniový kationt	[-]
$\text{HCl}$	kyselina chlorovodíková	[-]
$\text{HNO}_3$	kyselina dusičná	[-]
$\text{KMnO}_4$	manganistan draselný	[-]
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	uhličitan sodný	[-]
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	síran sodný	[-]
$\text{NaOH}$	hydroxid sodný	[-]
$\text{NH}_4\text{Cl}$	chlorid amonný	[-]
$\text{NiCl}_2$	chlorid nikelnatý	[-]
$\text{NiSO}_4$	síran nikelnatý	[-]
$\text{SO}_3\text{H}$	sulfoskupina kyseliny sulfonové	[-]
$\text{ZnCl}_2$	chlorid zinečnatý	[-]
$\text{ZnSO}_4$	síran zinečnatý	[-]
$(\text{ZnCl}_4)^{2-}$	kyselina chlorozinečnatá	[-]
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	kyanozinečnan	[-]
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	amminkomplex zinku	[-]

## 1. Úvod

Povrchové úpravy se řadí mezi zásadní vývojové technologie v oblasti strojírenské výroby. Správně volenou technologií lze dosáhnout prodloužení životnosti a funkčního období součástí, což má blahodárný vliv na ekonomickou úroveň strojírenské výroby a je tímto splněna podmínka opodstatněné nezbytnosti a udržitelnosti povrchových úprav ve spektru technologicko - strojírenských oborů.

Současná determinace ekonomických úspor vedená napříč strojírenským odvětvím a nesporná kongruence požadavků hospodárnosti, minimalizace ekologické zátěže, zvyšování kvality a energetické kázně implementovaných do oblasti automobilového průmyslu do značné míry určuje směry dalšího výzkumu a vývoje v oboru povrchových úprav. V měřítku širokospektrálního rozvoje požadavků kladených na ekonomickou výhodnost povrchových úprav, v návaznosti na realizovatelnost inovačních metodik zvyšování kvality fyzikálně – mechanických vlastností povrchových úprav, v rámci ekologických hledisek výrobně provozních vlivů a alternací různorodých aplikací, dle nejnovějších trendů s přímou vazbou na legislativní a technologicko – provozní aspekty provozu povrchových úprav, je zvyšování kvality povrchových vlastností (fyzikálních, chemických, mechanických atd.), převážně strojních součástí a strojírenských výrobků povlaky korozně ochrannými, funkčními a dekorativními.

Oblast vývoje povrchových úprav elektrochemických (galvanických), orientovaných na automobilový průmysl se zaměřuje na zkoumání fyzikálně – mechanických vlastností katodicky vyloučených tenkovrstvých Zn povlaků, slitinových (legovaných) povlaků ZnFe, ZnNi a jejich následných konverzních úprav.

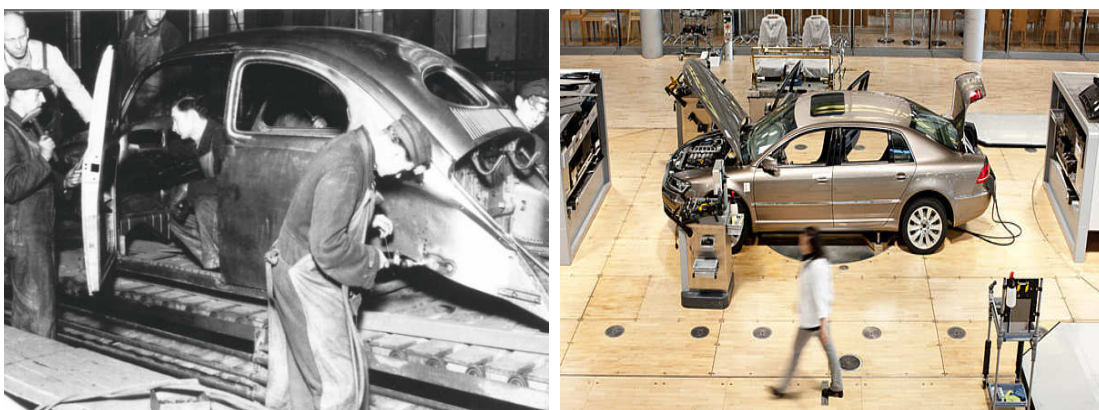
Tenkovrstvé povlaky se řadí do skupiny korozně ochranných, dekorativních a jsou převážně vylučovány v maximální tloušťce 35  $\mu\text{m}$ . Hodnocení konverzních povlaků na bázi chromátu, pasivací a následných dokončujících úprav. Detekce na úrovni fyzikálně mechanických vlastností hlavní skupiny galvanického povlaku rozšířená o jejich následné systémové kombinace identifikuje a specifikuje tyto povlaky jako jednotlivé složky.

Následná interference charakteristik povlaků určuje technologický směr kombinací těchto složek v rámci systémů a stává se určujícím parametrem rozsahu použití alternativ povrchových úprav v maximálním rozsahu omezení a eliminace degradačních procesů. Průběh experimentálních šetření se zaměřuje na zkoumání tribologických vlastností povlaků. Zkouška adhezního opotřebení a navazující srovnávací testování korozní odolnosti povlaků s obsahem  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (chromát), chrom v oxidačním stupni VI, s povlaky

obsahujícími  $\text{Cr}^{\text{III}}$  (pasivace), chrom v oxidačním stupni III umožňuje hodnocení odolnosti povlaku ve smyslu kombinace degradačních dějů. Výsledná srovnání pak selektují vhodné alternativy náhrady povlaků s obsahem  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  povlaky na bázi  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Tyto alternativy korespondují s požadavky kladenými na vyšší úroveň fyzikálně – mechanické vlastností v oblasti praktického využití. Stanovení výsledných parametrů vlastností jednotlivých povlaků usnadní orientaci v současné problematice volby vhodných povrchových úprav, jak v rámci technologických návrhů a předpisů výrobních, tak také v oblasti eliminace ekologické zátěže.

## 2. Hodnocení současného stavu

Automobilový průmysl podléhá determinaci civilizačních trendů, které jsou určujícím faktorem rozvoje technologií aplikovaných v celém rozsahu průmyslových a přidružených odvětví. Rostoucí a rozšiřující se průmyslová výroba stále obměňuje a zvyšuje nároky širokého spektra požadavků kladených na design, účelovost, multifunkčnost, hospodárnost, ekologii, prodloužení životnosti strojírenských výrobků a součástí ve všech oblastech průmyslového hospodářství. Důraz kladený na ekologická omezení technologických procesů a na šetrné hospodaření s energiemi do značné míry ovlivňuje a podněcuje vývoj nových strojírenských technologií, nebo inovační metodiky současných a předešlých technologií v jejich různorodé kombinace.



***Obr. 1** vlevo: VW manufaktura 70. let, vpravo: VW skleněná manufaktura 21. století  
Drážďany [101, 102]*

Mezi zásadní technologie povrchových úprav zkvalitňujících povrchové vlastnosti součástí a materiálů patří nanášení keramických povlaků, organických povlaků, elektrochemické a chemicky prováděné úpravy.

Principiálně zde můžeme zařadit také jeden z nejstarších procesů katodicky vylučovaných kovů – elektroformování [1, 21, 28].

Široké uplatnění nacházejí povrchové úpravy rovněž na poli renovací a restaurátorství, kde umožňují na základě postupného rozvoje zachování funkčního, dekorativního, historického a případně finančního potenciálu výrobků a součástí. Součinnost jednotlivých technologií povrchových úprav a jejich využití v oblasti korozně ochranného, funkčního a dekorativního povlakování je patrna z (obr. 2 – obr. 3).



**Obr. 2** Vlevo: původní stav VW Beetle r. v. 1938, vpravo: motor VW Beetle před renovací a celkovou rekonstrukcí [103]

Velký podíl elektrochemicky vylučovaných povlaků zaujímají korozně ochranné povlaky vylučované převážně v tenkých vrstvách, řádově v desítkách mikrometrů. Slouží jako ochrana proti atmosférické korozi a opotřebení spotřebního zboží součástí průmyslových zařízení umístěných v prostředí s nízkou korozní zátěží [3, 27, 78].

Elektrochemické povrchové úpravy ve formě galvanicky vyloučených povlaků Zn a jeho slitin jsou nedílnou součástí interiéru, závěsů, autozámků, spojovacích součástí, světlometů a karosérií. Lakování je využíváno jak ve formě mokré tak elektroforetické, kdy kataforeticky vylučované povlaky vodou ředitelných pigmentů vytvářejí kvalitní povlaky s vysokou korozní odolností, odolností proti mechanickému poškození a chemikáliím [4, 6, 15]. Galvanické povlaky tvrdochromu umožňují renovaci součástí, zvyšují odolnost povrchu materiálu v tlaku a otěru, hřídele, válce aj. Další z galvanických úprav povrchu využití mědění, které se používá rovněž jako mezivrstva pro dekorativní chromování, nebo jako mezivrstva a difuzní bariéra u niklování např. opěrek, světlometů a houkaček je jen nepatrným segmentem širokého okruhu aplikací povrchových úprav realizovaných na každém jednom automobilu [5, 14, 82].

Funkční povlaky chemického niklu, galvanického niklu s mikro a nanočásticemi, fluidní povlaky, neelektrolyticky vylučované povlakové systémy vysoké tribologické úrovně, se rovněž řadí do okruhu funkčních povlaků uplatňovaných v oblastech automobilového průmyslu.

Dále pak funkční galvanické povlaky vylučované v silných vrstvách s možností vyloučení řádově v milimetrech. Tyto povlaky jsou s výhodou používány v odvětvích s vysokými nároky na funkční vlastnosti povlaků, dobrou smáčivost, odolnost proti opotřebení a chemikáliím, případně tribologii [6, 7, 32].



Novější technologie založené např. na bázi fyzikálního nebo chemického vylučování povlaků z plynné fáze (physical vapour deposition – PVD, chemical vapour deposition – CVD), vyžadují často velmi náročné a nákladné technologicko provozní zázemí.



**Obr. 3** Vlevo: původní stav VW Beetle r. v. 1970, vpravo: motor VW Beetle po zdařilé realizaci renovace a celkové rekonstrukci [104]



**Obr. 4** Dokumentace rozvoje současného směru na základě historického podkladu a zároveň zachování historického díky novodobému [105]

Za zásadní pro směry povrchových úprav lze považovat hmotně právní předpis vodního zákona č. 138/1973 Sb., vycházející z legislativy ochrany vod, který řeší základní povinnosti při nakládání s vodami a dále pak § 8 vodního zákona, který stanovuje povinnosti odběratele mít povolení k odběru povrchových nebo podzemních vod a k vypouštění odpadních nebo zvláštních vod do povrchových [9, 24, 76].

Dalším limitujícím faktorem je akceptace evropské legislativy ve směrnici 2000/53/EC o vozidlech s ukončenou životností (End of Life Vehicles Directive) určující obsah nebezpečných látek na jeden automobil. Mezi požadavky této směrnice patří

uplatnění preventivních opatření v prvotní fázi projektování vozidla, zejména v podobě snižování a kontroly nebezpečných látek obsažených ve vozidlech, v návaznosti na předcházení unikání těchto látek do životního prostředí a usnadnění recyklace [10, 112].

Nežádoucí a zakázané látky olovo, rtuť, kadmium a šestimocný (šestivalentní) chrom. V letech 2005 - 2007 dochází k zásadním změnám a vývoji povrchových úprav u firem s výrobním programem orientovaným na oblasti automobilového průmyslu. Akceptace evropské legislativy ve směrnici 2000/53/EC, zvláště pak přílohy udávající maximální přípustnou mez 2 g šestimocného chromu na jeden automobil, zásadním způsobem ovlivnila realizaci a přijetí nezbytných návrhů technických změn od 1. července 2007 zaměřených na náhrady stávajících povrchových úprav [11, 57, 100].

Uvedená omezení a limity iniciují nezbytnost uvážlivé volby strojírenských materiálů a povrchových úpravy již v prvotním konstrukčním návrhu prototypové a následně sériové výroby.



### 3. Trendy katodicky vylučovaných povlaků

Automobilový průmysl je zásadním odvětvím určujícím běh vývojových směrů oboru povrchových úprav developerské úrovně širokospektrálního ekonomického rozsahu v návaznosti na legislativní ustanovení, související předpisy a ekologické limity. Ustupující trend využívání složitých povlakových systémů např. Cu – Ni – Cr, procesů na bázi kyanidů, nebo jednosložkových povlaků a krycích vrstev obsahujících  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , chrom v oxidačním stupni VI, se stává rozhodujícím faktorem inovativních směrů a metodik galvanotechniky [12, 17, 49, ].

Oblast galvanického vylučování Zn povlaků, legovaných Zn povlaků a jejich následných konverzních úprav bez obsahu  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  povlaky obsahujícími  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , chrom v oxidačním stupni III, s možností následného utěsnění byla těmito změnami ovlivněna ve značné míře.

Nové procesy galvanických úprav musí splňovat vysoké standardy kladené na životnost povlakované součásti, fyzikálně – mechanické vlastnosti povlaků a to jak v oblastech funkčních povlaků tak také po stránce povlaků dekorativních. Tento proces náhrad je zdoluhavý, zasahuje do mnohých oblastí, které je nezbytné rovněž pozvolna inovovat a to na základě mnoha experimentálních a administrativních úkonů [16].

Jedná se např. o náhrady norem a souvisejících předpisů udávajících metodiky testování povrchových úprav v rámci jejích korozně ochranných, funkčních, dekorativních a fyzikálně mechanických vlastností. Řádné stanovení výsledných parametrů musí být ověřeno mnoha zkouškami a testovacími procesy dlouhodobého charakteru a bezpočtu opakování, které souvisí s nezbytnými úpravami procesů povrchových úprav, rovněž oslovují a určují nové směry dodavatelům provozních chemikálií (lázní) pro povrchové úpravy nezbytných.

Předpokládat možnost okamžité náhrady stávajících povrchových úprav, úpravami novými, které by byly plnohodnotnými zástupci s ohledem na fyzikálně – chemická specifika současných povlaků a systémů, dlouholetou v praxi ověřenou technologii, by bylo bezesporu zavádějící.

Inovativní náhrady jen obtížně jednoznačně nahrazují stávající technologie, často jen v omezeném rozsahu a potýkají se s obtížemi vyplývajícími ze specifík nahrazování nenahraditelného. Problematickým parametrem elektrolyticky vyloučených povlaků zinku a jeho chromátové konverzní úpravy obsahující  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , je již zmíněná tzv. schopnost samohojivosti (regenerace) chromu v oxidačním stupni VI. [13, 40, 85].

Schopnost regenerace (samohojivost) zaručuje vysokou korozně ochrannou funkci, které lze momentálně v plné míře dosáhnout novými technologiemi jen vícevrstevnými kombinacemi, které však mají rovněž svá specifika správného využití. Principiálně se jedná o schopnost chromátu v součinnosti s korozními aktivátory, atmosférickou vlhkostí, utvářet do určité míry nové vrstvy v oblastech přepravního poškození povrchu, tato stabilizovat a zabezpečit korozní odolnost v místě poškození [18, 29, 56].

Podrobný popis galvanicky vyloučených povlaků na bázi zinku a jejich následných chromátových úprav uvádí tab. 1, která byla stanovena na základě komunikace s provozovateli a odběrateli povrchových úprav. Uvedené povrchové úpravy zaujímaly nejširší oblast výrobního programu a byly proto voleny jako rozhodující zástupci následných šetření. Dokumentaci vzhledu některých typů transparentních a barevných chromátů dokládá obr. 4. Značení a popis vychází z normy ČSN EN 12508, ČSN ISO 4520, ČSN EN 1403, ČSN EN 12391 „*Protikorozní ochrana kovů. Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli*“, tato norma byla 1. 6. 2009 zrušena [84, 88].

Náhrady těchto povlaků a povlakových systémů uvádí tab. 2, která byla stanovena na základě norem ČSN EN ISO 2081, ČSN EN ISO 3613, DIN 50 961 a VW 137 50. Názorná ukázka vizuální změny náhrady chromátového konverzního povlaku pasivací je patrna z obr. 5.

Z hlediska předcházení zmatečné specifikace konverzních úprav, budou chromátové povlaky bez obsahu  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dále definovány jako pasivace [19, 20, 86].

Značení a charakteristika povrchových úprav uvedených v tab. 1, předepisovaných na základě normativních předpisů ČSN EN 12329, ČSN ISO 4520, ČSN EN ISO 2081, ČSN EN 1403 je pro další účely dokumentace, aplikace experimentálních šetření a zkoušek příliš rozsáhlé. Není zde jednoznačně specifikována konverzní úprav a její vymezení v rámci obsahu  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , pro usnadnění orientace v následně prezentované problematice bude nadále používáno značení a popis jednotlivých úprav dle VW 137 50. Přehlednost, návaznost a jednoznačnost je zřejmá z tab. 2, která dotváří ucelenou představu v oblasti návrhů náhrad. Výše uvedené tabulky jsou pouze informativně popisnými. Bližší specifikace předepsaných fyzikálně - mechanických vlastností bude provedena následně v rámci selekce vzorků vhodných pro experimentální šetření [81, 109].

**Tab. 1** Katodicky vylučované povlaky na bázi obsahu  $Cr^{VI}$  [55]

č.vz.	druh galvanické úpravy ČSN EN 12391	konverzní povlak	pečetění (utěsnění)	barva	VW 137 50
1.	Fe//Zn15//C/	chromát s $Cr^{VI}$	ne	žlutá iridující	C650
2.	Fe//Zn15//C/T2	chromát s $Cr^{VI}$	ano	žlutá sl.iridující	C651
3.	Fe//Zn15//F/	chromát s $Cr^{VI}$	ne	černá	C650
4.	Fe//Zn15//F/T2	chromát s $Cr^{VI}$	ano	černá	C651
5.	Fe//ZnFe15//F	chromát s $Cr^{VI}$	ne	černá	R600
6.	Fe//ZnFe15//F/T2	chromát s $Cr^{VI}$	ano	černá	R620
7.	Fe//ZnNi15//C	chromát s $Cr^{VI}$	ne	žlutě duhový	R650
8.	Fe//ZnNi15//F	chromát s $Cr^{VI}$	ne	černá	R670
Pozn.	Způsob aplikace uvedených povrchových úprav umožňuje nanášení hromadné (bubnové) a závěsové.				



**Obr. 5** Vlevo: vzhled součásti s obsahem  $Cr^{VI}$  v povlaku chromátu, vpravo: pasivováno na bázi  $Cr^{III}$ , pokovování hromadné [106]

Pasivační vrstvy jsou provozovány modravě iridiscentní, stříbřitě lesklého vzhledu záměrně, aby nedocházelo k záměně s chromátovými konverzními povlaky. Chromátové povlaky jsou žluté s iridující červeno-modře až fialovo-zeleně. V případě aplikace konečné úpravy pečetící je tato duhová barevnost značně potlačena a povlaky obsahující  $Cr^{VI}$ . V případě potlačení výrazné barevnosti chromátové úpravy může dojít k záměně, náhodné, případně účelové s povlaky na bázi  $Cr^{III}$  například povlaky Zn vyloučené z alkalické lázně

jsou nažloutlé a vizuálně podobné, snadno zaměnitelné s povlaky chromátovými. Proto byla změna barevnosti pasivační náhrady, cílená, záměrná a nezbytná.

**Tab. 2** Katodicky vylučovaných povlaků bez obsahu  $Cr^{VI}$  [83, 95]

č.vz.	druh galvanické úpravy VW 137 50	konverzní povlak	pečetění (utěsnění)	barva
1.	C640	pasivace*	ne	modrá iridiscence
2.	C641	pasivace*	ano	stříbrně šedá
3.	C642	pasivace**	ne	transparentní
4.	C642	pasivace**	Delta-Protekt	stříbrně šedá
5.	C642	pasivace**	Deltacoll	stříbrně šedá
6.	C643	pasivace**	ano	stříbrně šedá
7.	R302	pasivace**	ano	černá
8.	R640	pasivace*	ne	modrá iridiscence
9.	R642	pasivace**	ne	stříbrná
10.	R643	pasivace**	ano	stříbrná
11.	R672	pasivace**	ne	černá
12.	R673	pasivace**	ano	černá
13.	X630	fosfát	lak	černá
14.	S611	pasivace**	lak	černá
15.	S621	pasivace**	lak	černá
Pozn.	Způsob aplikace uvedených povrchových úprav, H-hromadné, Z-závěsové			
	* tenkovrstvá pasivace, ** silnovrstvá pasivace			

## 4. Základní aspekty elektrochemického vylučování kovů

Elektrolytické (galvanické) vylučování kovů je jedním z nejrozšířenějších oborů aplikované elektrochemie. Elektrochemické procesy mohou probíhat jak ve fázi plynné tak kapalné. Mezimolekulární vzdálenosti jsou u kapalin menší, než u plynů, vlivem tepla dochází k jejich zcela neuspořádanému pohybu molekul. Tato pohybové energie je s výhodou využívá u principů elektrolýzy aplikovaných v oblastech elektrolytických procesů povrchových úprav [26]. Principy galvanotechniky se řídí a do značné míry využívají základních poznatků, definic a zákonů teoretické elektrochemie se zaměřením na principy elektrolýzy, Faradayovy zákony a jiné související fyzikálně – chemické jevy.

### 4.1 Principy elektrolytického vylučování

Elektrochemické vylučování kovových povlaků vychází ze skutečnosti, že kovové prvky lze ve většině případů zoxidovat na sloučeniny – soli kovů, ve kterých je kov vázán tzv. iontovou vazbou jako kationt s jedním nebo více elementárními kladnými náboji. Vyrovnávajícím činitelem zajišťujícím elektroneutralitu sloučeniny jsou pak aniony s odpovídajícím negativním nábojem [36].

Vylučování kovových povlaků elektrochemicky pak probíhá ve většině případů aplikovaných v praxi pomocí stejnosměrného proudu po rozpadu krystalové mřížky kovové soli.

Eliminaci přitažlivých sil, které váží ionty v mřížce lze provést dvěma způsoby:

*Roztavením kovové soli* → je potřeba dosažení vysokých teplot k porušení vysoké vazebné síly mřížky a tedy tání soli.

*rozpuštěním ve vhodném prostředí* → polárním rozpouštědlem, z nichž nejobvyklejší je voda. Soli tvořené silnou kyselinou i zásadou se rozpadnou v polárním rozpouštědlem tzv. elektrolytickou disociací na jednotlivé ionty. Soli slabých kyselin a zásad při rozpouštění vytvářejí i nedisociované molekuly příslušné kyseliny či zásady.

Obsahuje-li elektrolyt větší množství kationtů různého druhu, lze při dodržení specifických podmínek galvanického procesu vylučovat současně více kovů (např. NiFe, NiZn...). Tyto slitiny nazýváme binárními případně ternárními a umožňují využívání nových specifických vlastností povlaku [22].

## 4.2 Obecná charakteristika elektrodoových dějů

Při rozpouštění iontových sloučenin dochází k rozpadu iontové mřížky. Kationty a aniony se začnou vázat na molekuly rozpouštědla.

Základní reakce charakterizující galvanický proces redukce kovového kationtu probíhá na kationové elektrodě dle rovnice (1) [60, 55].



Reakce může probíhat i ve směru opačném,



je tedy obecně reverzibilní.

Ve stavu termodynamické rovnováhy mezi kationovou elektrodou a příslušnými kationty v roztoku tato reakce



probíhá oběma směry stejnou rychlostí, proudy v katodickém i anodickém směru jsou stejné a tedy množství katodicky vyloučeného i anodicky rozpuštěného kovu jsou stejná. Intenzivní veličina charakterizující tento stav je tzv. výměnná proudová hustota, tj. absolutní hodnota proudové hustoty v jednom směru, jejíž velikost je nepřímo úměrná vazebné energii kovu v mřížce. Druhou významnou veličinou charakterizující tento stav je rovnovážný potenciál elektrody [66].

### 4.2.1 Obecná charakteristika katodického vylučování

Pokovované předměty bývají zapojeny jako záporná katoda. Kladné anody mohou být nerozpustné (inertní Pb, Ti), nebo rozpustné z kovů, kterými budeme povlakovat. V tomto případě dochází k rozpouštění anody během procesu elektrolýzy a předávání iontů kovů do roztoku (elektrolytu).

Kovová elektroda ponořená do roztoku své soli má vzhledem k roztoku jistý rovnovážný potenciál, který dle Nernstova vztahu (4) závisí na povaze kovu, teplotě a koncentraci příslušných iontů v roztoku [22, 55].

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln [Me^{n+}] \quad (4)$$

$E^0$	standardní potenciál kovu charakteristický pro jednotlivé kovy	[-]
$R$	molární plynová konstanta	$[8,314 \text{ J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}]$
$T$	absolutní teplota	$T = t [^{\circ}\text{C} + 273]$
$n$	látkové množství (mocností) kovů $Me$	$[\text{mol}]$
$F$	Faradayova konstanta	$[96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$[Me^{n+}]$	koncentrace příslušného kovového iontu	

Obecná Nernstova rovnice:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{v \cdot F} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (5) \quad [55]$$

$E$	elektroodový potenciál elektrody	[-]
$E^0$	standardní elektroodový potenciál	[-]
$R$	molární plynová konstanta	$[8,314 \text{ J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}]$
$T$	absolutní teplota	$[\text{K}]$
$F$	Faradayova konstanta	$[96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$a_{red}, a_{ox}$	aktivita redukované a oxidované formy látky	
$v$	počet $e^-$ vyměněných při elektroodovém ději	
$F$	Faradayova konstanta	$[96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}]$

#### 4.2.2 Elektroodový potenciál

Elektroodový potenciál zinkové elektrody:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (6) \quad [55]$$



Elektrody redukčně-oxidační:

Elektroda z ušlechtilého kovu ponořena do roztoku obsahujícího oxidovanou i redukovanou formu dané látky zprostředkovává přenos elektronů a ionty obou oxidačních stupňů jsou přímo v roztoku. Oxidovaná forma se stává příjemcem elektronů na elektrodě s následnou redukcí, redukovaná forma naopak elektrony odevzdává a oxiduje se. Příkladem je ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) elektroda aplikace dle Nernstovy rovnice (5) [25, 66].

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{R \cdot T}{1 \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (7)$$

#### 4.2.3 Polarizace elektrod

Každá elektroda za bezproudového stavu je charakterizovaná hodnotou rovnovážného napětí, danou Nernstovou rovnicí (5). Prochází-li elektrodou proud, může její potenciál tab. 4 nabýt jiné než rovnovážné hodnoty. Tento jev se nazývá polarizace elektrod.

**Tab. 3** Hodnoty konstanty Nernstovy rovnice při různých teplotách [29]

$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\frac{2,3026 R \cdot T / F}{V}$	$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\frac{2,3026 R \cdot T / F}{V}$
0	0,05421	50	0,06411
10	0,05618	60	0,06609
20	0,05816	70	0,06808
25	0,05915	80	0,07007
30	0,06014	90	0,07205
40	0,06212	100	0,07403

Standardní potenciály kovů uvedené v tab. 4 představují řadu napětí kovů. Ušlechtilé kovy tvoří ionty obtížně, naopak kovy neušlechtilé tvoří ionty velice snadno.



**Tab. 4** Standardní potenciály kationových elektrod [29]

Elektroda $M   Me^{z+}$	Elektrodová reakce $Me^{z+} + z_+ e = Me$	$\frac{E^\circ_{Me^{z+}/M}}{V}$
Au   Au <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup> + 3e = Au	1,45
Ag   Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e = Ag	0,799
Hg   Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e = 2Hg	0,792
Cu   Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> + e = Cu	0,521
Cu   Cu <sup>2e</sup>	Cu <sup>2e</sup> + 2e = Cu	0,337
Pt(H <sub>2</sub> )   H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e = H <sub>2</sub>	0,000
Fe   Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 3e = Fe	-0,036
Pb   Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb	-0,126
Sn   Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn	-0,140
In   In <sup>+</sup>	In <sup>+</sup> + e = In	-0,19
Ni   Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni	-0,23
Co   Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> + 2e = Co	-0,28
Ti   Ti <sup>+</sup>	Ti <sup>+</sup> + e = Ti	-0,336
In   In <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup> + 3e = In	-0,33
Cd   Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd	-0,402
Fe   Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe	-0,440
Zn   Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn	-0,763
Al   Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e = Al	-1,66
Be   Be <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup> + 2e = Be	-1,85
Mg   Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg	-2,37
Na   Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e = Na	-2,713
Ca   Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca	-2,87
Sr   Sr <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup> + 2e = Sr	-2,89
Ba   Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba	-2,90
K   K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e = K	-2,925
Rb   Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup> + e = Rb	-2,93
Li   Li <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup> + e = Li	-3,03

Jakmile začne mezi elektrodou a elektrolytem procházet nucený elektrický proud začne probíhat elektrodová reakce a potenciál elektrody se ustálí dle zapojení elektrod, elektroda zapojena jako katoda, nebo anoda. Rozdíl mezi bezproudovým a proudovým potenciálem aktivní elektrody se nazývá polarizace elektrody.

Polarizace elektrody je odpor systému, elektroda – elektrolyt, k probíhajícímu elektrochemickému pochodu. Může nastat v důsledku difúze výchozích elektroaktivních látek k elektrodě, případně reakcí v oblasti difúzní elektrodové dvojvrstvy na elektrodě, výměnou elektronů mezi adsorbovanými molekulami či ionty a elektrodou. Vlivem desorpce produktů z výměny mezi adsorbovanými molekulami či ionty a elektrodou a v neposlední řadě difuzí produktů směrem od elektrody [55, 66 ].

#### 4.2.4 Polarizace chemická a koncentrační

Je definována v nejbližším okolí pracující elektrody, mění se zde koncentrace iontů příslušného kovu vzhledem k původní koncentraci roztoku. U elektrody (katody) vyloučené kovové ionty ubývají u elektrody (anody) je to obráceně. Tyto změny jsou podmíněny malou příslušných kovových iontů.

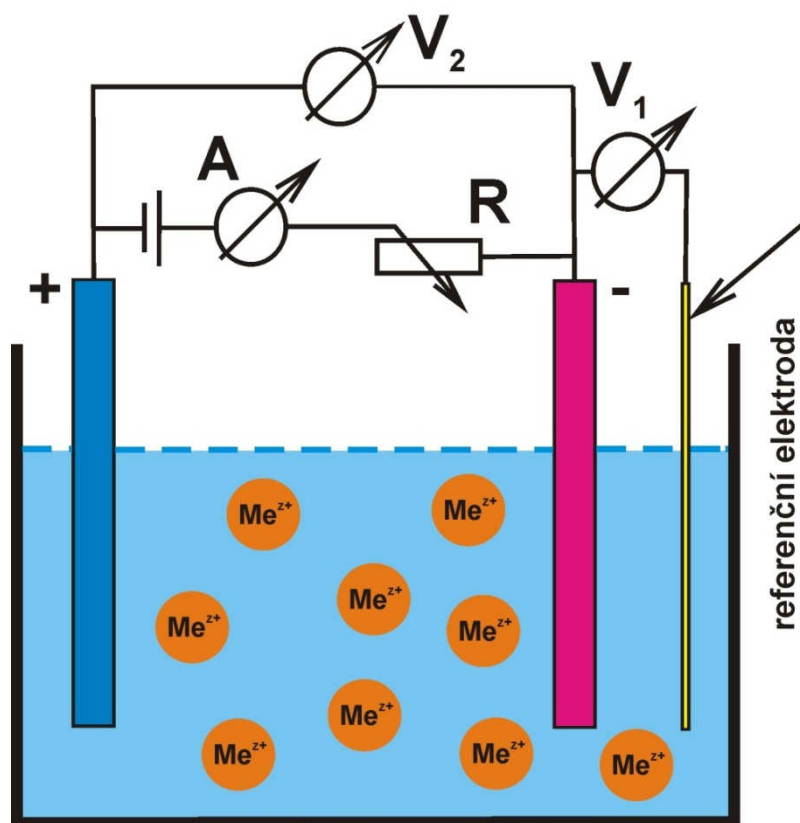
Polarizací mění elektroda svůj bezproudový elektrolytický potenciál  $E_r$  na hodnotu  $E$  (elektroda se „brání“ průchodu el. proudu a vytváří sekundární poločlánek, jehož polarita je orientována proti směru elektrolytického proudu) [56].

Příklady dílčích dějů polarizace:

- elektrodová reakce => vlastní výměna nabitých částic mezi kovem a roztokem – redukce či oxidace,
- transportní děje => transport látky k elektrodě případně transport produktu elektrodové reakce od elektrody, migrací, difúzí či konvekci
- chemická reakce => látka může v roztoku vznikat chemickou reakcí, nebo produkt elektrodové reakce se může dále účastnit chemické reakce
- adsorpce => látka nebo produkt elektrodové reakce se adsorbuje na povrchu elektrody [55].

### 4.3 Princip elektrolýzy

Jednou ze směrodatných příčin polarizace je malá rychlost některého z dílčích dějů celkového elektrodového děje. Nejpomalejší děj pak určuje rychlost celého elektrodového procesu a tím i velikost procházejícího proudu [1].



**Obr. 6** Schéma elektrolýzéry [1, 21]

Elektrolýzér je napájen ze zdroje stejnosměrného proudu přes reostat, kterým je regulován proud tak, aby odpovídal požadavkům pro zdárný průběh katodického procesu. Ve schématu je instalována ještě tzv. referenční elektroda. To je elektroda, jejíž potenciál je nezávislý na proudu, který elektrodou prochází. V praxi bývá pro tento účel používáno převážně dvou typů elektrod: kalomelové a argentschloridové. Měříme-li potenciál mezi katodou a referenční elektrodou voltmetrem V<sub>1</sub>, získáme hodnotu katodického přepětí. Je třeba poznamenat, že záleží ještě na poloze sondy referenční elektrody, která musí být co nejbližší povrchu katody, aby byl eliminován ohmický odpor elektrolytu, který by hodnotu naměřeného přepětí zvyšoval [1, 28].

Dále je vhodné použít voltmetr s vysokou vstupní impedancí, protože zmíněná podmínka nezávislosti potenciálu referenční elektrody na procházejícím proudu nemusí být při větších hodnotách proudu přesně splněna. Vysoká vstupní impedance omezí hodnotu procházejícího proudu. Údaj na voltmetru V2 nemá pro ocenění správnosti nastaveného režimu žádný vliv. To je způsobeno tím, že kladnou elektrodou prochází proud, jehož závislost na potenciálu není, právě tak jako u katody, známá. Údaje o potenciálových schopnostech proudového zdroje jsou potřebné pouze k tomu, aby bylo možno vyhodnotit, zda použitý zdroj bude schopen zajistit potřebnou proudovou hodnotu procesu. Velikost požadovaného napětí záleží na podmínkách, jako je především vodivost elektrolytu, geometrie elektrolyzéry a teplota [20, 56].

Jakmile je soustava polarizována, začne jí procházet proud  $I$ , jehož hodnota závisí na velikosti přepětí na obou elektrodách. Celková hodnota proudu je samozřejmě kromě přepětí závislá i na velikosti elektrody. Aby tento faktor nebylo nutno brát v úvahu při hledání závislostí proudu na přepětí, byl zaveden pojem proudové hustoty  $j$ , což je podíl hodnoty celkového proudu a plochy elektrody.

Kationt se pohybuje vlivem proudění a přitažlivých elektrostatických sil mezi vlastním kladným nábojem a záporně polarizovanou katodou migrací, až k tzv. difúzní vrstvě. Jedná se o tenkou vrstvu nehybného elektrolytu v bezprostřední blízkosti povrchu katody, jejíž tloušťka je závislá na hydrodynamických podmínkách. V klidném stavu je nejtlustší, mícháním se tloušťka snižuje. Touto vrstvou musí kationt projít, aby mohl převzít jeden nebo více elektronů, proběhne elektrodový děj. Po redukci z iontového stavu na atomární ještě elektron hledá nejvhodnější pozici v mřížce katody, nastane povrchová difuze. Děj předchozí k přenosové reakci je chemická reakce. Ta spočívá v eliminaci vlivu prostředí, v němž se kationt nacházel v roztoku, tj. molekuly rozpouštědla nebo látky tvořící s kationtem komplex. Podstatou je tedy difuze průřezem difúzní vrstvy, chemická reakce, přenosová reakce, elektrokrystalizace [55].

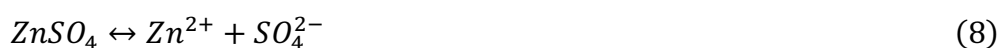
#### 4.4 Galvanické pokovování

Galvanotechnika využívá principů elektrolýzy, na jejichž základě lze vylučovat povlaky tenkých kovových vrstev na tělesa různorodých tvarů a vlastností. Za zásadní vlastnosti vyloučených povlaků lze považovat korozně ochrannou funkci povlaku proti chemické a elektrochemické korozi v návaznosti na dekorativní charakter vyloučené

vrstvy. Důraz je především kladen na rovnoměrné vylučování povlaků, tohoto požadavku lze však dosáhnout obtížně a to převážně z důvodů nerovnoměrného rozložení el. potenciálu.

Galvanické pokovování kovů je jedním z nejrozšířenějších oborů aplikované elektrochemie. Teoretická elektrochemie definuje mnoho základních zákonů a určuje jejich platnost. Galvanotechnika těchto zákonů prakticky využívá. Každá anorganická sůl je složena z kladně a záporně nabitých částic – iontů. Počet kladně a záporně nabitých iontů nemusí být týž, ale počet kladných a záporných nábojů musí být souhlasný, aby látka zůstala v elektroneutrálním stavu.

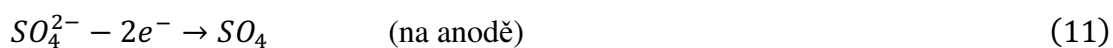
V tuhém stavu jsou ionty sloučeniny seskupeny v určitém systému do krystalové mřížky. Rozpuštěním soli ve vodě se krystalická mřížka zruší a jednotlivé ionty se začnou volně pohybovat ve vodě, nastává elektrolytická disociace [31]. Příkladem může být disociace síranu zinečnatého:



Záporné ionty uvolněné elektrolytickou disociací nesou přebytečné elektrony, kladně nabití ionty mají naopak elektronů nedostatek. Počet kladných a záporných nábojů musí být opět totožný.

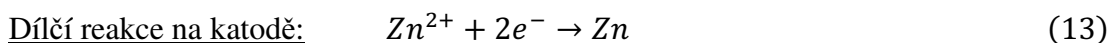
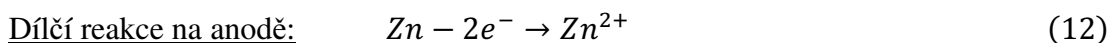
Elektrický náboj iontů soli rozpuštěné ve vodním roztoku dovoluje, aby tento roztok vedl elektrický proud. Stejnosměrný proud lze do roztoku zavést dvěma elektrodami. Jedna je kladně nabitá – anoda, druhá je záporně nabitá – katoda. Ionty rozpuštěné soli se po zavedení stejnosměrného proudu v roztoku pohybují podle zákonů elektrostatické přitažlivosti. Záporně nabití ionty jsou přitahovány ke kladně nabité elektrodě, ionty nesoucí kladný náboj k záporné elektrodě. Kladně nabití ionty se nazývají kationy, záporně nabití ionty aniony [3, 56, 60].

Pohyb elektricky nabitých iontů tedy zprostředkuje přenos proudu ve vodním roztoku soli. Ve vodním roztoku síranu zinečnatého nastává tedy tento pochod:



Zavedením proudu, tj. trvalou elektrolýzou roztoku mezi dvěma nerozpustnými elektrodami (Au; – Pt) by se vylučoval zinek tak dlouho z roztoku až by se jeho obsah úplně vyčerpal a došlo by k elektrolýze vody.

Aby bylo možno pokračovat ve vylučování zinku na katodě, bylo by nutno ve zbylé vodě znovu rozpustit určité množství zinečnaté soli. Tohoto postupu s nerozpustnými elektrodami se však v praxi málo používá (u chromu a drahých kovů). Použije-li se však při elektrolýze rozpustné anody, většinou týž kov, který je vylučován (Zn), začne se anoda při zapojení proudu rozpouštět a do roztoku přicházejí kladně nabitě částice anody  $Zn^{2+}$ . Jsou vlastně z kovu vypuzovány kladným napětím přivedeným na anodu. Přejedem kladně nabitých částic do roztoku zůstává na kovu anody určité stejné množství záporných elektronů, které jsou v průběhu děje na katodě spotřebovány k vytrhávání kationtů. Teoreticky je množství vyloučeného kovu na katodě stejné jako množství rozpuštěného kovu anody [1, 66, 77].



To znamená, že vychází-li se z některé určité počáteční koncentrace kovové soli v roztoku, nezeslabuje se při elektrolýze její koncentrace, nýbrž vyloučené množství kovu je ihned doplněno příslušným množstvím kovu rozpuštěného z anody. Elektrolýza vodných roztoků kovových solí neprobíhá však vždy tak jednoznačně, spolu s vylučovaným kovem se však mnohdy na katodě vylučují i jiné kovy, především pak vodík. (Vodík je z elektrochemického hlediska považován za kov).

Podle standardních potenciálů kationových elektrod lze jednotlivé kovy seřadit do určité potenciálové řady, tzv. řady napětí kovů k vodíku [1, 13, 16].

#### 4.4.1 Význam potenciálové řady

Jsou-li v roztoku rozpuštěny soli několika kovů, vylučují se tyto kovy na katodě postupně za sebou tak, že se zprvu vylučuje kov s nejkladnějším potenciálem a posléze pak kovy s méně ušlechtilými potenciály (viz potenciální řada kovů). Ušlechtlejší kovy než vodík se označují (+), méně ušlechtilé než vodík se označují (-). Převážnou část

technicky použitelných kovů jako Zn, Cr, Pb, které mají záporný potenciál vůči vodíku, by nebylo vůbec možno s vodných roztoků elektrolyticky vyloučit. Dříve než by nastalo vylučování těchto kovů, vyloučil by se na katodě všechen vodík H obsažený v roztoku. Protože má zpravidla formu iontu  $H^+$  vzniklých disociací vody, nastal by vlastně úplný rozklad vody, takže by byla znemožněna další elektrolýza. K tomu však prakticky nedochází [42]. Potenciály při nichž se ve skutečnosti vylučuje vodík na jednotlivých kovech. Jsou mnohem zápornější než na teoretický nultý potenciál vodíku. Rozdíl mezi skutečným potenciálem a teoretickým potenciálem se nazývá vodíkové přepětí.

#### 4.4.2 Vodíkové přepětí:

Hodnoty vodíkového přepětí jednotlivých kovů jsou různé. Na většině prakticky vyloučených kovů jsou však tak negativní, že umožňují, aby se kov vylučoval na katodě. Je však zapotřebí poznamenat, že při katodickém vylučování řady kovů dochází k současnému vylučování vodíku, což má za následek, že lázeň nepracuje se 100% katodickou účinností. Je-li účinnost anodického rozpouštění kovu 100%, roztok se začne obohacovat kovovou složkou, čemuž je nutno zabránit vhodným způsobem [1, 55].

#### 4.4.3 Aplikace Faradayových zákonů v oblasti katodického vylučování kovů

Množství vyloučeného i rozpouštěného kovu je dáno Faradayovými zákony.

- I. Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem, a na čase, po který elektrický proud procházel, tedy na prošlém elektrickém náboji (množství) [1, 20].

$$m = A_c \cdot I \cdot t \quad (14)$$

$$m = A_c \cdot Q \quad (15)$$

- II. Látková množství vyloučená *stejným* nábojem jsou pro všechny látky *chemicky ekvivalentní*, neboli elektrochemický ekvivalent  $A$ , závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky.

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z} \quad (16) \quad [1, 55]$$

$M_m$	molární hmotnost iontu	$[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$F$	Faradayova konstanta $F = 9,6481 \times 10^4$	$[\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$z$	počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly	
$m$	hmotnost vyloučené látky	$[\text{g}]$
$A_c$	elektrochemický ekvivalent látky	$[\text{g} \cdot \text{C}^{-1}]$
$I$	elektrický proud	$[\text{A}]$
$t$	čas	$[\text{s}]$
$Q$	elektrický náboj prošlý elektrolytem	$[\text{C}]$

#### 4.4.4 Výpočet doby pokovování:

$$t = \frac{h \cdot s \cdot P \cdot 10}{A_e \cdot i \cdot r} \quad (17)$$

$t$	doba v hodinách	
$h$	tloušťka povlaku	$[\text{mm}]$
$s$	specifická hmotnost vyluč. kovu	$[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$
$P$	plocha předmětu	$[\text{dm}^2]$
$A_c$	elektrochem. ekvivalent	$[\text{g} \cdot \text{Ah}^{-1}]$
$i$	proudová intensita	$[\text{A}]$
$r$	katodický proudový výtěžek	$[\%]$



## 4.5 Proudová účinnost

Katodová (katodická) a anodová (anodická) proudová účinnost se udává v hmotnostních procentech a stanoví na základě podílu skutečného množství vyloučeného kovu a předpokládaného množství vyloučeného kovu stanoveného výpočtem.

Účinnost rozpouštění anod může být větší, než 100% což je dáno pozvolným rozpouštěním anod vlivem kyselosti lázně. Plochu anody je proto po podrobném prostudování podmínek volit tak, aby se vždy rozpouštělo jen takové množství anody, které se zároveň vylučuje na katodě. Při nevhodné proudové hustotě mohou rovněž na anodě probíhat vedlejší elektrochemické reakce. Převážně jde o vylučování kyslíku, potom klesá anodová proudová účinnost pod 100%. Vodík, který se vylučuje současně s kovem, nezhoršuje jen výkonnost lázně, nýbrž působí nepříznivě na povlak nebo dokonce na podkladový kov. Vodík vylučovaný na povrchu kovu se stává bariérou ve styčné oblasti pokovovací roztok a povrch předmětu, povrch je v těchto místech jen lehce pokoven. Současně může vodík vniknout do povrchu podkladového kovu a vzniká vodíková křehkost [46, 56]

Vodíková křehkost: [46]

Vznik atomárního vodíku

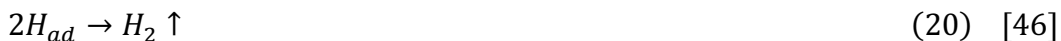


Následné děje:

Adsorbce na železe



Rekombinace na plynný vodík



Difuze do materiálu



Složení pokovovacích lázní je velmi rozmanité. Pro všechny pak platí, že složení lázní má být co nejstálější. Pro stálost lázní i vlastností vylučovaného kovu je důležitá hodnota pH lázně, která určuje rozmezí kyselosti nebo alkality, v němž zůstává kovová sůl v roztoku trvale rozpuštěna nebo se v něm pokovováním dosahuje optimálních vlastností povlaku. Ve středních hodnotách pH se používá chemických látek s vlastnostmi, které samy udržují stálou hodnotu pH (kyselina boritá).

Do pokovovacích roztoků se přidávají někdy i složky, které její vodivost zvyšují, což z hospodárnosti pokovování (síran sodný) [42].

Složení lázně musí pak zaručovat dokonalou rozpustnost anod. Na anodách se nesmí tvořit oxidační látky, které by zhoršovaly jejich rozpustnost. Forma, ve které se kov v roztoku vyskytuje, ovlivňuje dvě důležité vlastnosti vyloučených povlaků. Především je to krystalická struktura:

V galvanických lázních sestavených z jednotlivých solí se vylučují záměrně hrubozrnné povlaky, protože polarizace katod je velmi malá. Naopak, u roztoků v nichž je kov vázán v komplexním aniontu, se vylučují povlaky jemnozrnné, protože koncentrační polarizace anod je značná [1, 38].

Formu kovu obsaženého v roztoku určuje dále hloubková účinnost lázně. Z roztoku jednoduchých solí se vylučují povlaky nestejnětloušťky – z roztoků komplexních solí stejnoměrné tloušťky. Složení galvanické lázně určuje mechanické vlastnosti vyloučeného kovu (přilnavost, pevnost, tažnost, tvrdost). Častou složkou galvanické lázně jsou chemické sloučeniny, které zjemňují krystaly vyloučeného povlaku (obsahují krystalizační centra) a lesotvorné přísady (síran hlinitý) [51].

#### 4.6 Vodíkový exponent galvanických lázní

Měření pH má význam u těch galvanických lázní, v nichž malé množství přidané kyseliny podstatně mění pH a tím i elektrochemické vlastnosti lázně a jakost povlaku. To platí převážně pro kyselou zinkovací. Běžně se pH lázně kontrolují indikátorovými (lakmusovými) papírky, nebo se odebere vzorek na laboratorní potenciometrická měření.

#### 4.6.1 Výklad a definice pH:

Kyselost roztoku je způsobena vodíkovými ionty a závisí na povaze rozpuštěných látek a na povaze rozpouštědla. V čisté vodě, která reaguje neutrálně, je koncentrace vodíkových iontů rovna koncentraci iontů hydroxylových [58].

$$K_v = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ (pro } 22^\circ\text{C)} \quad (23)$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad (24)$$

**Tab. 5**  $K_v$  iontový produkt vody, jehož hodnota se mění s teplotou. [58]

0 °C	$0,12 \cdot 10^{-14}$
18 °C	$0,59 \cdot 10^{-14}$
22 °C	$1 \cdot 10^{-14}$
100 °C	$58,2 \cdot 10^{-14}$

V kyselých roztocích je koncentrace vodíkových iontů, větší než koncentrace iontů hydroxylových v zásaditých roztocích je to obráceně. Iontový produkt vody je při stejné teplotě konstantní. Obecně se u alkalických roztoků uvádí koncentrace vodíkových iontů. Sørensen vyjádřil koncentraci vodíkových iontů záporným dekadickým logaritmem.

$$pH = -\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (25) \quad [58]$$

Neutrálně reaguje roztok, jehož hodnota  $pH = 7$

Kysele reaguje roztok je – li  $pH > 10^{-7}$  to je  $pH < 7$  a zásaditě je - li  $pH < 10^{-7}$  to je  $pH > 7$ .

Metody měření pH:

- Metoda kolorimetrická
- Metoda potenciometrická

Kyselost roztoků má při galvanickém zinkování značný význam Kyselost vodného roztoku  $ZnSO_4$  je nutno udržovat v rozmezí (4 – 4,5 pH) [58, 59]. Větší kyselost způsobuje vylučování vodíku na katodě, čímž se snižuje proudová účinnost a vznikají světlé povlaky s nízkou pevností (koagulace). Při malé kyselosti se sráží hydroxid zinečnatý, a tím opět

dochází ke zhoršené jakosti pozinkování, vznikají tmavé a hrubozrnné povlaky a dochází současně k zakalení roztoku. Pro udržení správné kyselosti elektrolytu se do lázní soustavně doplňuje kyselina sírová. [32]

#### 4.7 Vodivost galvanických lázní

Galvanická lázeň se stanovuje tak, aby její vodivost byla co největší, neboť zlepšením vodivosti se zvyšuje výkon galvanické lázně. Na vodivost elektrolytu má vliv jeho koncentrace, která vzrůstá s koncentrací kovů. Zvětšování koncentrace je však omezeno požadavkem vhodných elektrochemických vlastností elektrolytu a požadovanou jakostí povlaku. Čím větší je vodivost elektrolytu a přívod proudu do lázně tím lze pracovat s většími proudovými hustotami [2, 58, 59 ].

Specifická vodivost elektrolytu je vodivost krychle o hraně 1 cm mezi jejími protilehlými stěnami.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{G} \quad (26) \quad [2]$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (27) \quad [2]$$

$$G = \frac{1}{R} \quad (28) \quad [2]$$

$\kappa$	specifická vodivost (konduktivita)	$[\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$
R	odpor	$[\Omega]$
G	vodivost	$[\Omega^{-1}]$
P	specifický odpor vodiče	$[\Omega \cdot \text{m}]$

Vodivost lázní udává množství elektrického náboje (v coulombech), který prochází lázní za jednotku času při jednotkovém potenciálním spádu. Specifická vodivost elektrolytu, závisí na teplotě lázně, s rostoucí teplotou vzrůstá vodivost a koncentrace v souvislosti s rostoucím počtem iontů na  $\text{cm}^3$  [55].

#### 4.7.1 Hloubková účinnost galvanické lázně:

Na základě hloubkové účinnosti lázní lze stanovit jejich vhodnost využití k aplikaci galvanického vylučování povlaků kovů na předepsaný typ základního materiálu součásti.

Váhové množství kovu vyloučené na katodě za určitý čas a při dané proudové hustotě, lze stanovit pomocí Faradayova zákona. Hodnoty stanovené tímto způsobem jsou však pouze informativní, protože udávají průměrnou tloušťku, která by se vyloučila za předpokladu, že dochází k rovnoměrnému ukládání kovu po celé ploše povrchu povlakované součásti.

Tento předpoklad však není splněn při žádném elektrolytickém vylučování kovů.

Hloubková účinnost galvanických lázní je závislá na polarizaci, čím je větší polarizace tím, je lepší hloubková účinnost lázně [2, 55].

Dobrou účinnost mají lázně u nichž je kov vázán do velmi pevného komplexu (například kyanidové lázně), které jsou charakterizovány velikou polarizací a menším katodovým proudovým výtěžkem při větších proudových hustotách. Lázně, jejichž polarizace se změnou proudové hustoty nemění, mají špatnou hloubkovou účinnost a naopak lázně, jejichž katodová polarizace se s rostoucí proudovou hustotou dostatečně zvětšuje, mají dobrou hloubkovou účinnost.

Intenzivnější vylučování vodíku na katodě v místech s větší proudovou hustotou zvyšuje hloubkovou účinnost. Zvětšení vodivosti elektrolytu zvětšuje hloubkovou účinnost [55].

#### 4.7.2 Vícetupňové elektrodové reakce

Vícetupňová elektrodová reakce je realizována v rámci komplexotvorných sloučenin. Tento rozpad musí probíhat postupně nejprve chemickou reakcí částečné disociace [66].

Částečná disociace komplexu:



Elektrochemická reakce převzetí prvního elektronu:



Příkladem je disociace vodného roztoku iontů hydroxozinečnatých.



## 5. Charakteristika galvanického vyloučení povlaků

Galvanické zinkování prochází v posledních letech značným rozvojem. Z praxe byly vyloučeny procesy povlakování z kyanidových elektrolytů na bázi kyanozinečnanů  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Povlaky vyloučené s těchto elektrolytů dosahovaly v oblasti technických a korozně-ochranných vlastností vysoké kvality, avšak vysoká toxicita kyanidů se stala nepřekonatelnou překážkou v oblasti ekologie [55].

### 5.1.1 Kyanidové lázně (alkalické)

Mají velmi dobrou hloubkovou účinnost. Zinek je v lázni ve formě zinečnanu sodného  $\text{Na}_2/\text{Zn}(\text{OH})_4/$  a komplexního kyanidu  $\text{Na}_2/\text{Zn}(\text{CN})_4/$ . Proudový výtěžek je však malý, přidávají se leskutvorné přísady.

Globálně tyto technologie nebyly dosud nahrazeny, např. oblast mincovnictví se stále využívá mědicích lázní na bázi kyanidů, proto některé provozovny disponují výjimkou o užívání kyanidových elektrolytů, tyto však prošly rovněž vývojem.

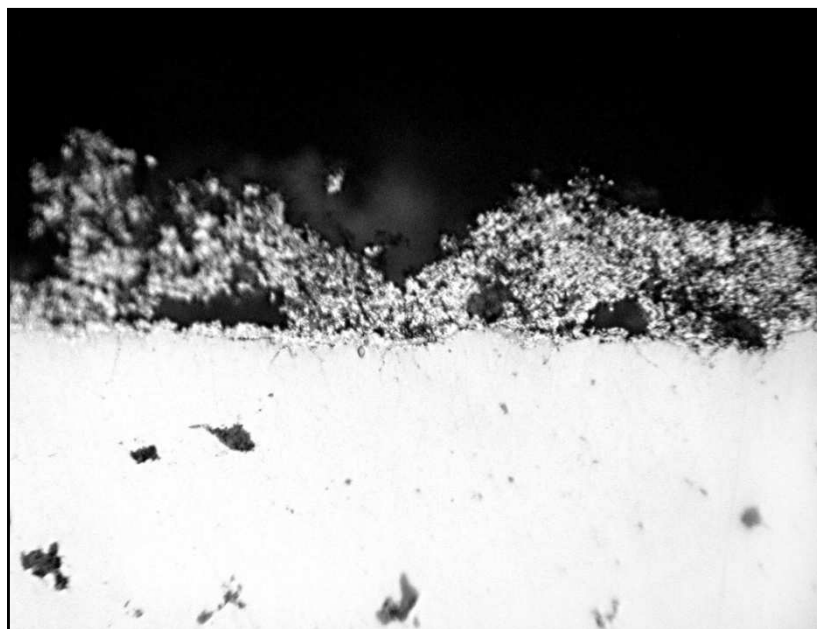
Zinkovací alkalické kyanidové lázně využívají leskutvorných a komplexotvorných přísad, které umožní provozovat elektrolyty s nižším obsahem kyanidů, zvyšují hloubkovou účinnost a katodickou proudovou hustotu na srovnatelnou úroveň s elektrolyty kyanidovými. Tyto provozovny však podléhají přísným kontrolním standardům v oblastech likvidace provozních chemikálií, procesních odpadů a vod. Nezbytná náhrada těchto procesů vede k rozvoji kyselých elektrolytů na bázi síranu zinečnatého, tyto elektrolyty dosahují jen velmi nízkých hodnot hloubkové účinnosti, a proto je jejich využití značně omezené [38].

Dalším krokem vývoje galvanického zinkování se stává rozvoj alkalických zinkovacích lázní bez obsahu kyanidů, slabě kyselých zinkovacích lázní a slitinových (legovaných) zinkovacích lázní.

### 5.1.2 Alkalické zinkovací lázně bezkyanidové

Lázně první generace alkalických nekyanidových elektrolytů byly provozovány na základě hydroxozinečnanového komplexu  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Kvalita povlaku vyloučených z těchto zinečnanových lázní úzce souvisí se správnou koncentrací komplexotvorných

látek, polyamidů nebo kondenzačních produktů polyetyleniminu nebo imidazolu. Vyčerpání těchto přísad během procesu nedostatečné obohacení lázně nesprávnou volbou koncentrace těchto přísad vede k nerovnoměrnému vylučování povlaku a tendenci zinku koagulovat viz obr. 7. Povlaky zinku vyloučené z těchto lázní jsou vysoce lesklé přidavkem organických leskutvorných přísad na bázi derivátu kyseliny nikotinové a aromatických aldehydů případně ketonů. Vyrovnávací schopnost a hloubková účinnost lázní je malá maximální proudové hustoty jsou omezeny hodnotou asi  $4 \text{ A.dm}^{-2}$  a spolu s nižším katodovým proudovým výtěžkem se snižuje rovněž vylučovací rychlost tloušťky povlaku (max.  $0,7 \text{ } \mu\text{m.min}^{-1}$ ). Tyto lázně se používají převážně pro závěsové procesy pokovování [42]



**Obr. 7** Koagulace zinku vyloučeného alkalické bezkyanidové lázně s nedostatečnou koncentrací komplexotvorných látek  
(M 1000:1)

Vývoj nových lázní se zaměřil na snížení koncentrace základních solí pro přípravu elektrolytů, optimální koncentrace zinku v lázni ( $9 - 11 \text{ g.l}^{-1}$ ) a hydroxidu sodného kolem  $120 \text{ g.l}^{-1}$ . Dochází k podstatnému zvýšení katodové proudové hustoty, závislost katodového proudového výtěžku na proudové hustotě a při středních proudových hustotách umožňuje vylučování povlaků s vynikající hloubkovou účinností (některé prameny uvádějí lepší hloubkové účinnosti než kyanidové lázně) a minimalizuje se také tendence spálení povlaku. Povlaky jsou lesklé slabě žlutě iridiscentní a to během vylučování napříč širokým spektrem použitelných proudových hustot. Tyto elektrolyty jsou vhodnou náhradou kyanidových. Nevýhody jako nízká vylučovací rychlost, teplotní odolnost lázní tažnost



povlaků a riziko navodíkování základního materiálu během vylučování při vyšších proudových hustotách rostoucí požadavky na dekorativní vzhled povlaku vedou k dalšímu rozvoji nových směrů v oblasti alkalických bezkyanidových zinkovacích lázní [38, 76].

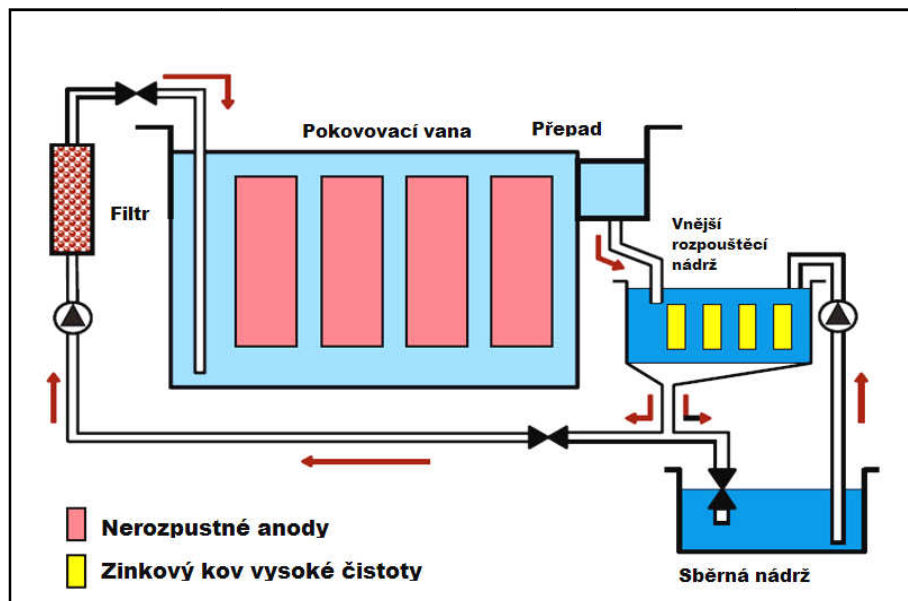
V současné době uvádějí firmy a společnosti širokou škálu alkalických bezkyanidových lázní v širokém rozsahu pracovních parametrů viz tab. 6, vhodných pro závěsové i hromadné zinkování. Tyto povlaky již dosahují vysoké úrovně technologických vlastností, nízké vnitřní pnutí, dobrá tažnost a vysoká přilnavost povlaků, zvýšila se rychlost vylučování povlaků, vysoká vyrovnávací schopnost, hloubková účinnost umožňující rovnoměrné vyloučení tloušťky povlaku. Povlaky lze následně ošetřit konverzními úpravami a utěsnit. Lázně samy nejsou toxické, ale obsah louhů může při nevhodné manipulaci iniciovat zdravotní obtíže obsluhy. Rovněž je nezbytné věnovat pozornost případnému mísení odpadních vod s procesními vodami s obsahem těžkých kovů, aby nedocházelo k tvorbě silných komplexních sloučenin těžkých kovů obtížně neutralizovatelných. Tomuto jevu lze předcházet rozšířením sortimentu komplexotvorných látek komplexy se sníženou stabilitou, které zlepšují možnosti čištění odpadních vod, tyto lázně jsou při snížené koncentraci ředěním odpadními vodami nestabilní a dochází k jejich úplnému rozpadu a adekvátní ekologické likvidaci [46].

**Tab. 6** Pracovní parametry - alkalických lázní [46]

Charakteristické parametry	Stará technologie	H buben	Z závěs	Nová technologie	H buben	Z závěs
Zn [g/l]	22-25			07 - 14		
NaOH [g/l]	150 – 170			120 - 130		
Poměr NaOH : Zn	5 : 1 – 7 : 1			10 : 1		
Kat. proudová hustota [A/dm <sup>2</sup> ]	0,5-3,5	1-1,5	0,5-3,5	0,5-2,5	0,3-1	2-3
Anod. proudová hustota [A/dm <sup>2</sup> ]		<2	<2		0,5-2	1-2,5
Vylučovací rychlost [μm/h]	6-40	6-25	6-40	6-40	6-15	6-35
Teplota [°C]		15-40	15-40	20-35	20-40	25-30

Provoz alkalických zinkovacích lázní se principiálně liší od provozu lázní slabě kyselých. Rozpuštěné anody zinku jsou zde nahrazeny nerozpustnými ocelovými anodami a Zn kov ve formě solí, případně externě rozpouštěných anod je do procesu elektrolytického vylučování dodáván z přídatné nádrže (rozpouštěcí vany) obsahující

základní elektrolyt a přečerpáváním v uzavřeném okruhu doplněném filtrací (obr. 8.). Interní umístění rozpustných Zn anod do pokovovací vany je nežádoucí, s ohledem na koordinovaný růst obsahu zinku v pracovním elektrolytu.



**Obr. 8** Uspořádání galvanického procesu alkalického zinkování [38]

Pasivaci anod a jejich bezproudovému rozpouštění je jedním z důvodů využívání rozpouštěcích van. Analyticky se kontroluje obsah Zn a volného hydroxydu sodného, u komplexotvorných látek se provádí pomocí kontrolní metody vylučování povlaku v Hullově cele.

Na základě vizualizace vyloučeného povlaku lze určit nezbytná doplnění množství přísad (leskutvorných přísad) pro regeneraci lázně a její správné nastavení umožňující vylučování rovnoměrných technologicky a dekorativně kvalitních povlaků bez známek abnormalit a degračních jevů [38, 61].

### 5.1.3 Bezkyanidové alkalické lázně

Zinek je přítomen ve formě zinečnatanu sodného  $\text{Na}_2/\text{Zn}(\text{OH})_4/$ . Z hlediska hloubkového účinku patří mezi nejlepší zinkovací lázně kyanidové elektrolyty. Obecně platí, že elektrolyty založené na jednotkových solích jednotlivých kovů mají hloubkový účinek nízký, zatímco elektrolyty s obsahem komplexotvorných látek vysoký.

Alkalický hydroxid převádí ionty zinku do rozpustného zinečnatanového komplexu, který stabilizuje a rovněž ovlivňuje elektrickou vodivost lázně. Výnosem na zboží,

odpařování vody, absorpcí vzdušného kyslíčnicku uhličitého dochází ke snížení koncentrace a je proto nutné na základě analytického rozboru pravidelné doplnění.

Komplexotvorné přísady nemusí mít lesotvorný účinek, spotřebovávají vlastní elektrolýzou, výnosem z lázní na zboží a odpařováním, korigují proces hydrolýzy zinečnatanového komplexu v blízkosti katody. Leskutvorné přísady se spotřebovávají elektrolýzou a výnosem z lázně [38].

*Elektrochemická reakce:* probíhající na povrchu zinkové anody umístěné v alkalické lázni, rozpouštění aktivované zavedením stejnosměrného proudu.

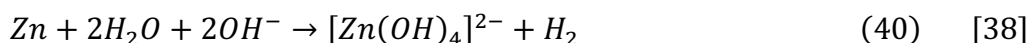


Pasivační anodové reakce:



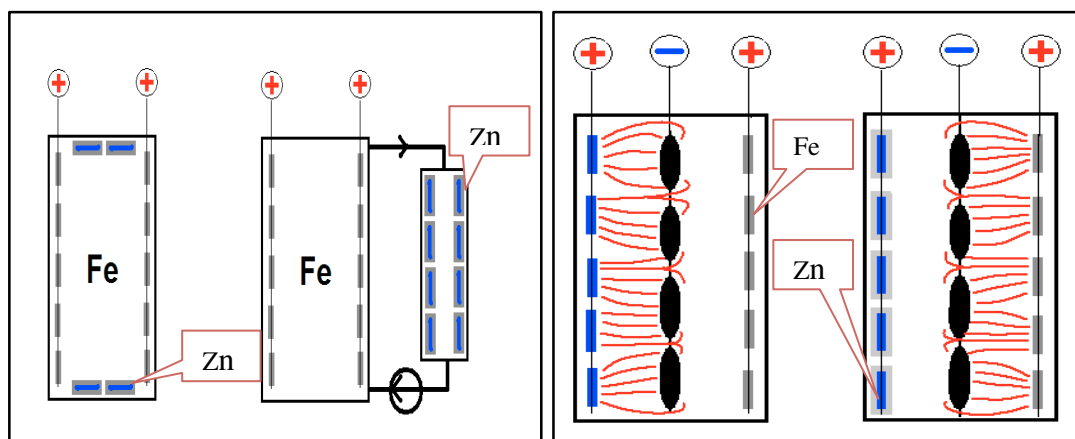
Rovnice rozpouštění zinku v ocelových koších a rozpouštěcí vaně: [65]

Bezproudové v článku s Fe



Rozpouštění podpořeno vlivem článku Fe.





**Obr. 9** Vlevo: doplnění zinku rozpouštěním v ocelových koších a přídavné vaně, vpravo: změny rozložení elektrického pole vlivem pasivace Zn anod [2, 38]

## 5.2 Kyselé zinkovací lázně

Kyselé zinkovací lázně se dělí na silně kyselé a slabě kyselé. Silně kyselé lázně mají výbornou hloubkovou účinnost, nositelem kovu je síran zinečnatý  $\text{ZnSO}_4$ . Slabě kyselé jsou převážně na bázi chloridu zinečnatého  $\text{ZnCl}_2$ .

Silně kyselé lázně se vyznačují vysokou rychlostí vylučování, dobrou kvalitou povlaku a proudový výtěžek je téměř [43, 46].

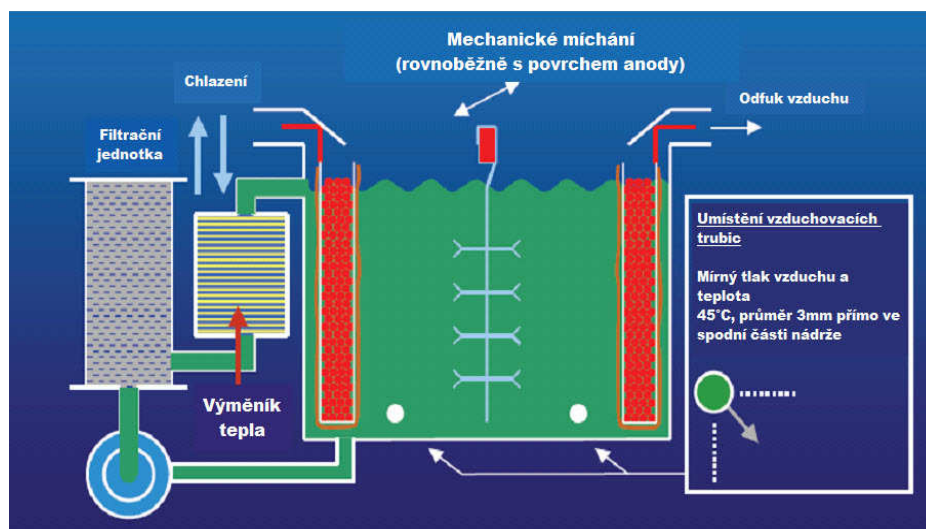
100 %. Stále se využívají, i když v omezené míře v povrchových úpravách kontinuálního charakteru, například pro pokovování drátů a pásů. Jejich předností je schopnost vylučovat kvalitní zinkový povlak při vysokých proudových hustotách a velkých rychlostech posuvu.

### 5.2.1 Slabě kyselé zinkovací lázně

První typy slabě kyselých zinkovacích lázní síranové a chloridové, byly provozovány na základě jednoduchých iontů zinku. Tyto lázně však vzhledem ke své nedostatečné hloubkové účinnosti byly záhy nahrazeny lázněmi na bázi kysličníku zinečnatého, kyseliny borité, chloridu amonného a přísad, ale jejich uplatnění vzhledem k nízké kvalitě zinkového povlaku nemělo dlouhého trvání.

Na konci 70. let se na trhu objevily lázně technologických parametrů, které umožňují vylučování zrcadlově lesklých zinkových povlaků, v širokém rozsahu proudových hustot a s dobrým vyrovnávacím účinkem. Tyto lázně byly připravovány z jednoduchých solí

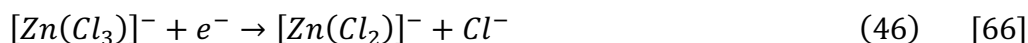
zinku,  $(\text{ZnCl}_2)$  chlorid zinečnatý,  $(\text{ZnSO}_4)$  síran zinečnatý) a kyseliny solné  $(\text{HCl})$ . Kyselina solná a chlorid amonný  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  umožňují tvorbu komplexního kationtu zinku  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  v roztoku, nebo komplexního aniontu kyseliny chlorozinečnaté  $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$  a umožňují zvýšení úrovně hloubkové účinnosti lázně v součinnosti s lesotvornými přísadami dosahují následně vylučované Zn povlaky vysoké kvality a lesku [46].



**Obr. 10** Schéma galvanického procesu slabě kyselé zinkování [46, 66]

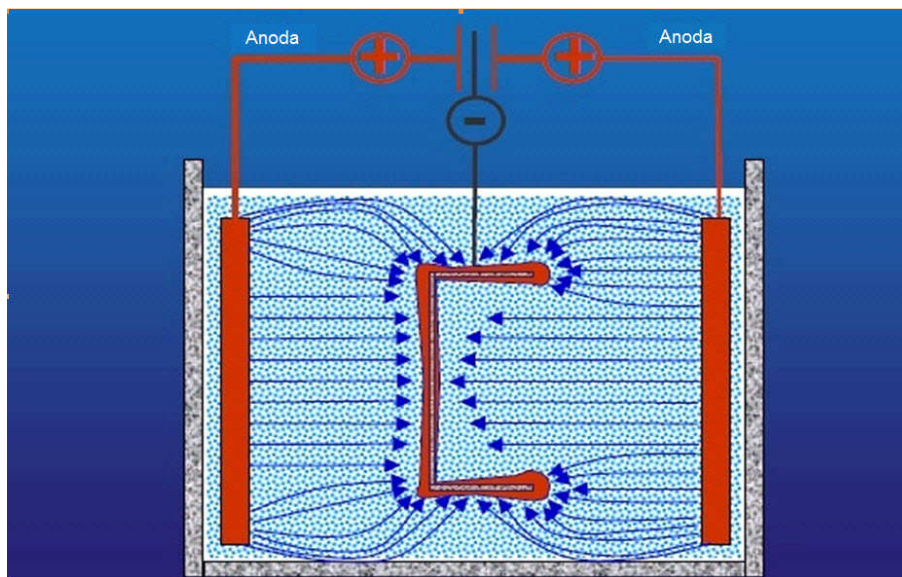
Důležitou složkou nových lázní je kyselina boritá, která má funkci tlumiče pH. Disociace zinku v chloridové lázni není totožná s disociací u lázně síranové. Nedochozí k disociaci na  $\text{Zn}^{2+}$  a následné elektrochemické redukci Zn, ale elektrochemickým rozpadem  $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$  se nejprve vytváří  $\text{Zn}^{2+}$  jehož následnou redukcí se stává Zn.

*Rovnice elektrochemického rozpadu  $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$  komplexu z chloridové lázně a následná redukce:*

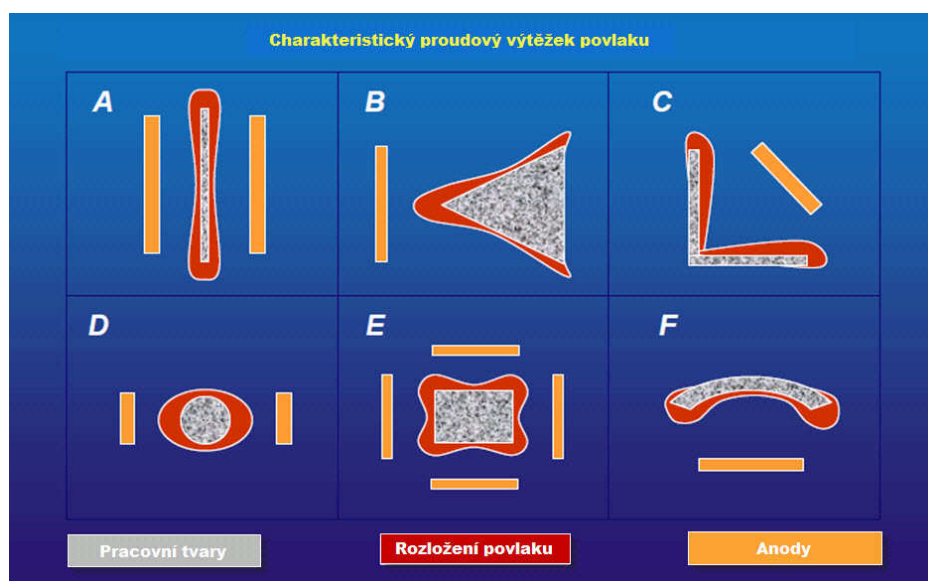


*Rovnice disociace a redukce Zn u síranové lázně:*





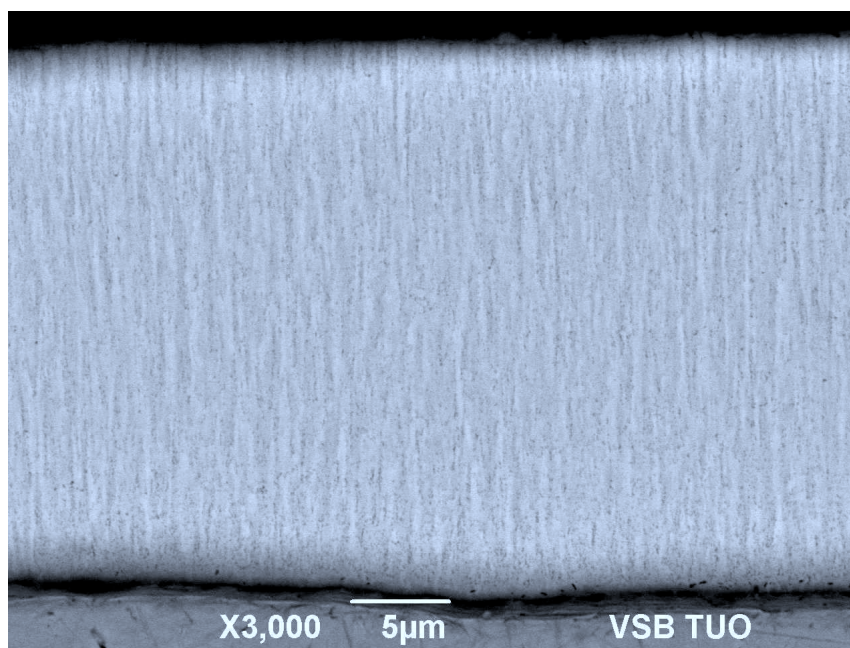
**Obr. 11** Princip galvanického vylučování, závislosti proudového výtěžku na charakteristice vyloučeného povlaku [46]



**Obr. 12** Závislost proudového výtěžku povlaku na tvaru součásti a umístění anody [46]

Povlaky zinku vyloučené ze slabě kyselých lázní nové generace dosahují vysokého lesku, rovnoměrnosti vyloučené vrstvy, čistoty povlaku a dobré přilnavosti. Na obr. 12 je viditelná vysoká kvalita Zn povlaku, který nevykazuje známky vad ve formě nerovnoměrného vyloučení, nedostatečné přilnavosti, nečistot, trhlin, pórů, mikropórů, případně usazenin a zbytků provozních nečistot či chemikálií.





**Obr. 13** Mikrostruktura galvanicky vyloučeného Zn povlaku, bez vizuálních vad

### 5.3 Katodicky vyloučené slitinové povlaky na bázi Zn

Největšího rozmachu v oblasti slitinových (legovaných) povlaků na bázi zinku převážně v kombinaci 8. skupiny triády železa ZnNi, ZnFe, ZnCo dochází v 90. letech. K rozvoji těchto technologií významně přispěly zvyšující se požadavky automobilového průmyslu na korozní odolnost konstrukčních dílů a součástí v návaznosti na podmínku vyloučení toxického kadmia a  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  z povlaků.

V podstatě neexistují technologické postupy přímo specifikující vylučování zinkových slitin, obecně se jedná o vylučování zinku v součinnosti s jinými kovy nikoli o vytváření slitin, toho by bylo možné dosáhnout následnou aplikací metalurgických metodik. Nicméně stejně jako se vžil v praxi pojem chromát a pasivace, tak se v obecně uznávané praxi zavedl pojem slitinové povlaky zinku.

Mechanismus vylučování těchto povlaků není dosud dostatečně znám a dokumentován, nicméně některé hypotézy uvádějí, anomální tendence vylučování těchto povlaků na úrovni prvotního vyloučení méně ušlechtilého zinku a pozvolné vylučování niklu v závislosti na rostoucí proudové hustotě, a naopak v rámci sestupné tendence proudové hustoty se přiklání k přednostnímu vyloučení ušlechtilejšího niklu a pozvolně zpomalené reakci vylučování zinku [42, 67].

Slitinové Zn povlaky mají pozvolnější tendence nástupu korozních aktivit než čistě zinkové povlaky. Nižší korozní rychlost během preferenční koroze zinkové fáze však zvyšuje vnitřní napětí v povlaku a vede ke vzniku trhlin, mikrotrhlin napříč celým povlakovým systémem povlak, pasivace utěsnění [38, 63, 70].

Zrychlený nárůst kyselého prostředí uvnitř trhlin vede ke katodické redukci kyslíku a inklinuje ke srážení korozních produktů, které v rámci sorbce působí na povlak destruktivně. Zahájení koroze od malé trhlinky, částečné odloučení vrstvy na fázové úrovni a modalita systému šíření koroze v chloridových prostředích vedou až ke korozi základního kovu. U povlaků vylučovaných z alkalických lázní jsou v povlaku vyloučeny korozní aktivátory v rámci pyrolýzy a v návaznosti na procesy sublimace a desublimace související s následnou kondenzací korozního prostředí v mikrotrhlinách, zvýšení napětí v důsledku nabývání jejich objemového charakteru vedoucí k degradaci a praskání napříč povlakem a povrchu povlaku, kdy povrchové napětí celoplošného fázového rozhraní galvanický povlak pasivace, případně utěsnění rovněž způsobí povrchové defekty na povrchu, případná difrakce součinná s tahovým zatížením způsobí otevírání defektů, snížení přilnavosti a korozní odolnosti povlaku [70].

### 5.3.1 Slitinový povlak ZnFe

Povlaky bývají v praxi vylučovány převážně z alkalických lázní. Obsah Fe v povlaku je korigován v rozmezí (0,4 – 1)%, lázně dosahují vysokých hodnot hloubkové účinnosti, vysoké kvality vyloučeného povlaku rovnoměrné vrstvy s dobrou krycí schopností. Povlaky ZnFe vylučované z kyselých elektrolytů dosahují (15-30) % Fe v povlaku.

Ve spojení s následnými úpravami jako je chromátování, pasivace a případné utěsnění mají tyto povlaky dvojnásobně vyšší korozní odolnosti, než povlaky Zn. Železo se dává ve formě rozpuštěné komplexní přísady do směsné vany s alkalickou lázní, vyšších korozních parametrů lze dosáhnout vícečetnou kombinací pasivace, ta je u těchto povlaků preferovaná černého vzhledu nestejnorodá barevnost povrchu základního povlaku a jeho tendence vytvářet v rámci atmosférické oxidace vizuální změny. Náhrada chromitového  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  povlaků pro tyto povlaky byla složitá, nejprve byly alternovány kateforetickými povlakovými systémy a až posléze pasivacemi na bázi  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , které bez následného utěsnění nedosahovaly tak vysoké úrovně korozní odolnosti jako černé



chromáty. Rozšíření procesu o víceúrovňové operace pasivační a utěšňovací pak vedou ještě k navýšení pozic oplachových [72, 74]

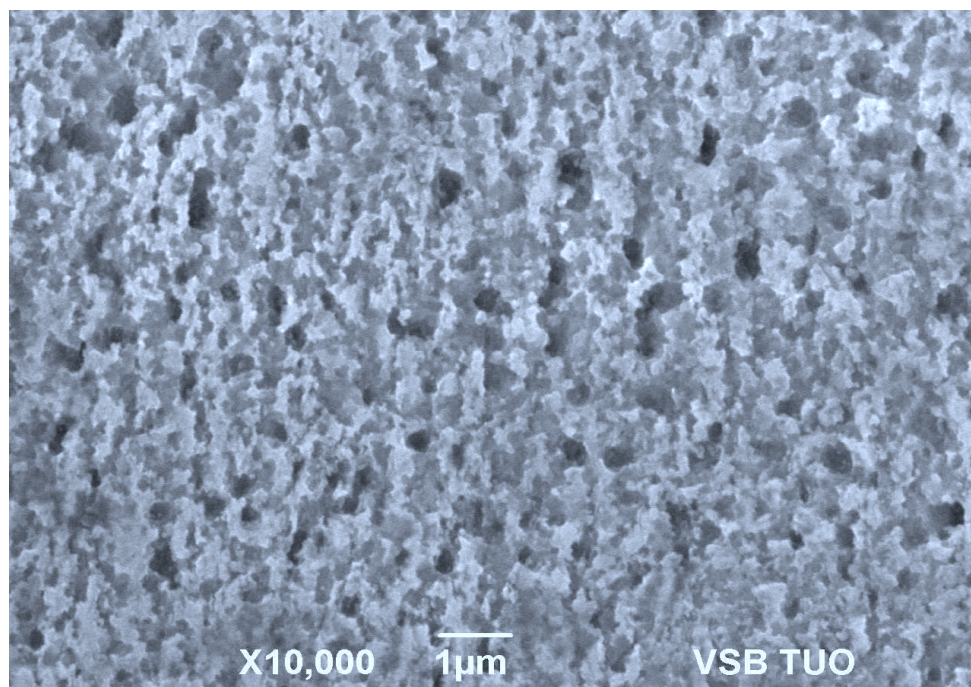
**Tab 7** Základní parametry a charakteristiky slitinové lázně ZnFe- kyselé[66]

Charakteristika lázně kyselé	Parametry	Jednotky
ZnCl <sub>2</sub>	0,8	[mol/dm <sup>3</sup> ]
FeCl <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O	0,8	[mol/dm <sup>3</sup> ]
NH <sub>4</sub> Cl	200	[g/dm <sup>3</sup> ]
kyselina askorbová	10	[g/dm <sup>3</sup> ]
smáčedla	10	[cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]
lesotvorné přísady	5	[cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]
pH regulováno HCl	2,0	---
teplota	50	[°C]
anody	Ocelové	---
kat proud hustota	1,5-5	[A/dm <sup>2</sup> ]

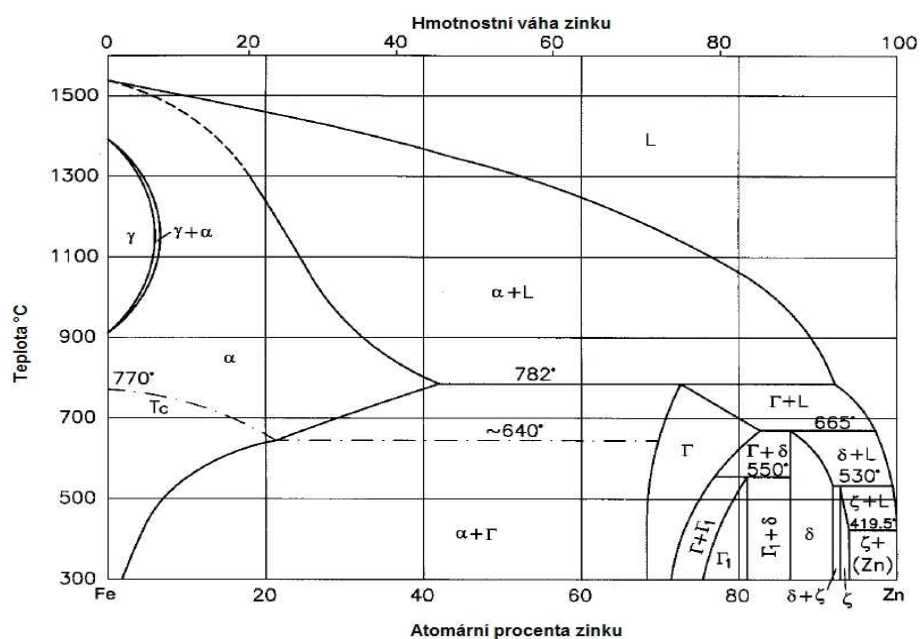
**Tab 8** Základní parametry a charakteristiky slitinové lázně ZnFe- alkalická[66]

Charakteristika lázně alkalické	Parametry	Jednotky
Zn	6-10	[g/dm <sup>3</sup> ]
Fe	0,05-0,12	[g/dm <sup>3</sup> ]
Zn:Fe	70-85	
NaOH	100-140	[g/dm <sup>3</sup> ]
chelatační látky	10	[cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]
lesotvorné přísady	5	[cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]
pH regulováno HCl	4,0	---
teplota	20-30	[°C]
proudová účinnost	45-75%	---
kat proud hustota	2,5-3,5	[A/dm <sup>2</sup> ]
anody	ocelové niklované	

Pokud nebude u alkalického povlaku dodržena podmínka 0.3-0,6% legury Fe dojde ke snížení korozní odolnosti a to ve smyslu podkročení a rovněž překročení stanoveného limitu. Předcházením pasivace zinkových anod vlivem velké rozdílnosti potenciálů zinku a železa je zavedení rozpustných anod do separované lázně obsahující  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , metodika a technické zázemí je dokumentováno na obr. 14.



**Obr. 14** Mikrostruktura katodicky vyloučeného povlaku ZnFe z alkalické lázně



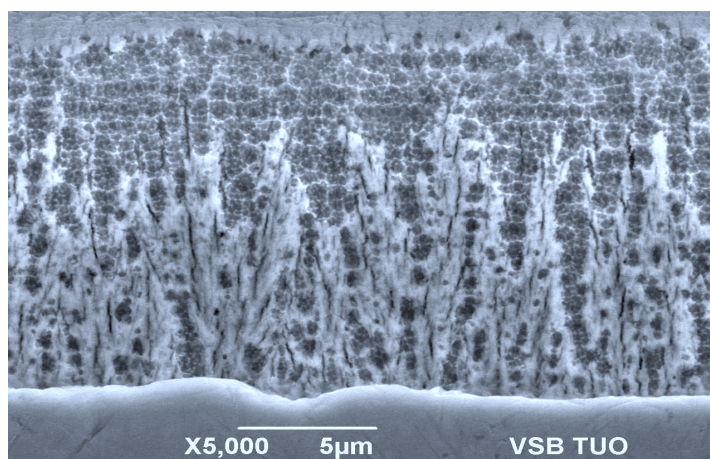
**Obr. 15** Binární diagram slitiny ZnFe [67]

### 5.3.2 Slitinový povlak ZnNi

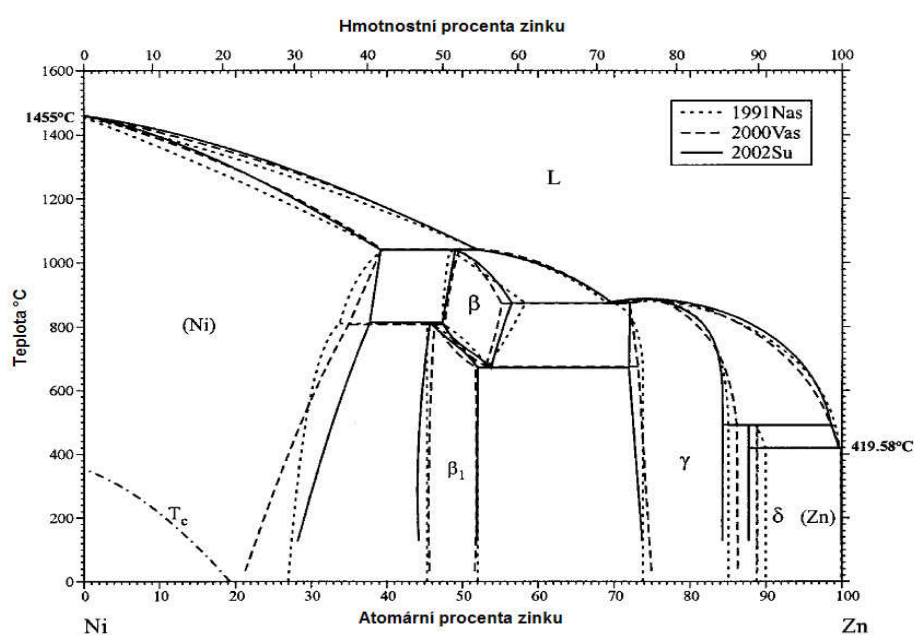
Povlaky je možné vylučovat z lázní slabě kyselých v rozmezí (9 – 12) % Ni, nebo z alkalických (7 – 10) % Ni, přičemž menší obsah legury u alkalického povlaku není příčinou snížení korozní odolnosti. Limitujícím faktorem rozšíření této technologie je potřeba udržitelnosti nízkého rozmezí pH lázně, teploty lázně a dvou proudových okruhů. Stávající technologie Zn-Ni lázní alkalických umožňují využití jednoproudového okruhu. Provozní teplota se pohybuje v rozmezí (30 – 35) °C a proudová hustota (0,5 - 4 ) A.dm<sup>-2</sup>. Obsah niklu je v praxi udržován v rozmezí (12 – 15) %, v tomto poměrně vysokém obsahu legujícího prvku je zahrnuta schopnost povlaku nejlépe odolávat korozi. Nikl je do lázní dodáván ve formě přísady. Vysoká ekonomická náročnost provozu této technologie však zavedení těchto technologií značně limituje a to jak v rámci vysokých provozních nákladů tak souvisejících nákladů s likvidací odpadních vod a zabezpečení ekologických kontrolních a regulačních stanovišť [73, 75].

Nevýhodou je vysoká zátěž elektrolytů a tím také odpadních vod silnými komplexotvornými činidly, které udržují niklové ionty v roztoku.

- X-ray měření tloušťky povlaku, složení a množství Ni a Zn v povlaku
- vymrazovací zařízení na Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- anody
- regulátory teploty
- zařízení pro zajišťující pohyb závěsů, nebo elektrolytu
- kontinuální filtrace
- vybavení pro likvidaci a zneškodnění odpadních vod a provozních chemikálií



**Obr. 16** Mikrostruktura katodicky vyloučeného povlaku ZnNi z alkalické lázně



**Obr. 17** Binární diagram ZnNi [67]

**Tab. 9** Lázeň slabě kyselá chloridová – charakteristické parametry [66]

Charakteristika lázně slabě kyselá chloridová	Parametry	Jednotky
NiCl <sub>2</sub>	0,1-0,5	[mol/dm <sup>2</sup> ]
ZnCl <sub>2</sub>	0,5	[mol/dm <sup>3</sup> ]
CH <sub>3</sub> COONa	0,2-0,5	[mol/dm <sup>3</sup> ]
NH <sub>4</sub> Cl	2,5	[mol/dm <sup>3</sup> ]
vyrovnávací sloučeniny	0,2-0,8	[mol/dm <sup>3</sup> ]
smáčedlo Laurylsíran sodný	0.001	[mol/dm <sup>3</sup> ]

pH	2,5-3,5	---
teplota	22-50	[°C]
kat proud hustota	1-3	[A/dm <sup>2</sup> ]

Povlaky ZnNi, ZnFe se v současnosti vylučují převážně z alkalických lázní. Povlaky ZnNi vyloučené z elektrolytů na bázi chloridu amonného jsou vysoce křehké. Technologie vylučování je stanovena na principech galvanického vylučování Zn povlaků alkalických a povlaky ZnCo se vylučují z lázní slabě kyselých rovněž na technologických základech galvanického vylučování povlaků Zn ze slabě kyselých lázní. Dále se budeme zabývat, rozpracovávat a experimentálně zkoumat jen slitinové povlaky z alkalických procesů s ohledem na jejich dostupnost a širší rozsah praktického využití [61, 62].

**Tab. 10** Lázeň slabě kyselá síranová – charakteristické parametry [66]

Charakteristika lázně slabě kyselá síranová	parametry	jednotky
NiSO <sub>4</sub>	0,2-0,8	[mol/dm <sup>2</sup> ]
ZnSO <sub>4</sub>	0,5	[mol/dm <sup>3</sup> ]
CH <sub>3</sub> COONa	0,5	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	[mol/dm <sup>3</sup> ]
vyrovnávací sloučeniny	0,2-0,8	[mol/dm <sup>3</sup> ]
smáčedlo Laurylsíran sodný	0.001	[mol/dm <sup>3</sup> ]
pH	2,5-3,5	---
teplota	22-50	[°C]
kat proud hustota	1-3	[A/dm <sup>2</sup> ]

**Tab. 11** Lázeň alkalická – charakteristické parametry [66]

Charakteristika lázně alkalické	Parametry	Jednotky
Zn	6-12	[g/dm <sup>3</sup> ]
Ni	0,7-1,5	[g/dm <sup>3</sup> ]
Zn:Ni	6:7	
NaOH	100-140	[g/dm <sup>3</sup> ]



chelatační látky	10	[cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]
leskutvorné přísady	5	[cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]
pH regulováno HCl	4,0	---
teplota	20-35	[°C]
kat proud hustota	1,5-3	[A/dm <sup>2</sup> ]



**Obr. 18** Vlevo příklad hromadného pokovení ve statických bubnech, vpravo alternativa automatizované linky [113, 116]

Všechny výše uvedené povrchové úpravy lze aplikovat metodou hromadného a závěsového pokovení. Následné úpravy povlaků chromáty, pasivacemi a utěsněním se provádějí rovněž pomocí závěsové a hromadné techniky. Dokumentace příkladů některých alternativ technického provedení uvádí (obr. 16 a obr. 17).



**Obr. 19** Vlevo: závěsová technika automatické linky, závěs pro rozměrné součásti, vpravo: univerzální závěs, operace chromátování  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  [108, 110].

## 6. Konverzní a dokončující povlaky

Galvanicky vyloučené povlaky zinku a jeho slitin jsou ve smyslu protikorozní ochrany obětovanou anodou chránící ocel, jakož to korozní katodu spoluutvářející elektrochemický článek korozně ochranného systému. Všechny technologie zinkování a technologie vylučování zinkových povlaků slitinových (legovaných) vytvářejí povlaky vysoké kvality a dekorativní úrovně. Cílem dokončovacích úprav po zinkování je tudíž zvýšení kvality dekorativního vzhledu povlaků a prodloužení časového intervalu náběhu degradující zinkové (bílé), koroze a zachování vzhledu v, co nejdelším časovém intervalu. Dominantou dokončovacích úprav se rovněž stávají navazující vlastnosti [50, 54].

Nejčastěji požadované vlastnosti kladené na související a závěrečné (konverzní) úpravy:

- zlepšení dekorativního vzhledu
- zvýšení korozní odolnosti
- zajištění přilnavosti nátěrového systému nebo práškového plastu
- zlepšení frikčních vlastností povrchu
- dlouhodobá konzervace povrchově upravených výrobků

- zamezení přímého kontaktu pokožky s chromátovou vrstvou s obsahem sloučenin šestivalentního chromu
- zvýšení tribologických vlastností, definovaný součinitel tření omezení vodíkové křehkosti
- aplikovatelnost v návaznosti na stávající postupy
- zajištění přilnavosti, fluidního povlakování
- zvýšení adheze v rámci vulkanizace
- zlepšení zabíhavosti (stejnoměrná tloušťka vrstvy)
- snížení optických změn povrchu
- odolnost vůči chemikáliím
- tržní a ekonomická dostupnost
- účelné snížení tloušťky nosné vrstvy
- barevnost
- izolační vlastnosti, zamezení kontaktní koroze

Různorodost a rozsáhlá specifika uvedených požadavků, nelze zajistit jen jedním typem dokončovací úpravy, a vedou k rozšíření metodik, alternací technologií případně kombinací široké škály technologií [50, 51, 54].

Nejčastěji aplikovanými technologiemi vytváření konverzních povlaků jsou fosfátování, chromátování v návaznosti na alternativy pasivací, lakování, utěsnění a v neposlední řadě organické a práškové povlakování. Konverzní úpravy, při nichž vzniká reakcí s povrchovou vrstvou zinku vrstva chemických sloučenin a dále vytváření povlaků, nejčastěji organických, které vytvářejí na zinkovém povlaku ochrannou bariéru v návaznosti na stávající trendy v oblastech inovativního vývoje nových přípravků pro dokončovací úpravy v kombinaci s adsorpčními a chemisorpčními typy inhibitorů, které podporují a zesilují ochranné účinky obou typů úprav. Kombinace galvanických povlaků s konverzními úpravami a jejich případnými dokončujícími úpravami ve formě utěsnění na bázi organické, organicko-anorganické nebo anorganické zvyšují a zkvalitňují funkci celé soustavy povlakového systému a to jak na úrovni dekorativní tak na funkční v rámci souvztažnosti celé povrchové úpravy [54, 74].

## 6.1 Konverzní vrstvy chromátové



Barevnost chromátovacích přípravků je uvedena v tab. 13, následná vizualizace vzhledu je zřejmá z obr. 19. Povrch součástí napodobující zbarvení chromu, olivové, žlutě irizující, bronzové nebo černé zbarvení. Další barevné odstíny je možné získat vybarvováním chromátové vrstvy adsorpčními barvivy. Pro trvalé barevné odstíny je však nezbytné používat světlostálá adsorpční barviva odolná UV záření.

**Tab. 12** Specifikace chromátových povlaků [82]

Kód	Název	Vzhled	Plošná hmotnost [g/m <sup>2</sup> ]
A <sup>a</sup>	bezbarvý	průsvitný, bezbarvý	≤ 0,5
B <sup>b</sup>	odbarvený	průsvitný sl. duhový	≤ 1,0
C	duhový	žlutě duhový	> 0,5 až ≤1,5
D	neprůhledný	olivově zelený	>1,5
F	černý	černý	>0,5 až ≤1,0
A <sup>a</sup> nemusí obsahovat šestimocný chrom		B <sup>b</sup> je dvoufázový proces	

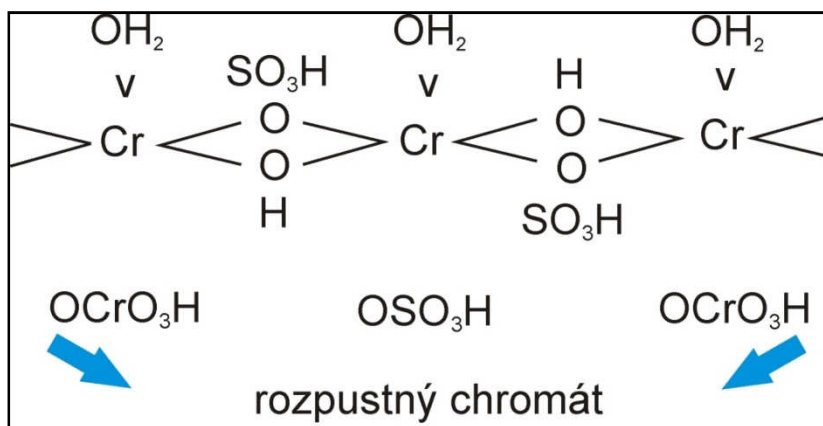
Reakce povrch zinkového povlaku s chromátovacím (pasivačním) roztokem, vytvoří povrchovou vrstvu chemických sloučenin v rozmezí (1 - 3) mm. Tato vrstvička chrání povrch zinkového povlaku před korozním napadením v prostředích s nízkou korozní agresivitou. Chemický mechanismus tvorby vrstvy spočívá v rozpouštění zinku, redukci chromanových iontů a tvorbě nerozpustných produktů na povrchu zinkového povlaku [54].



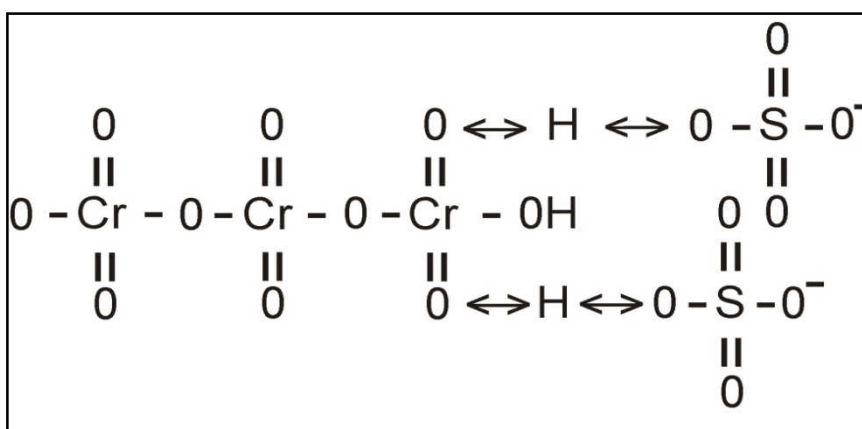
**Obr. 20** Dokumentace barevnosti chromátových povlaků [109]

### 6.1.1 Klasické chromátování

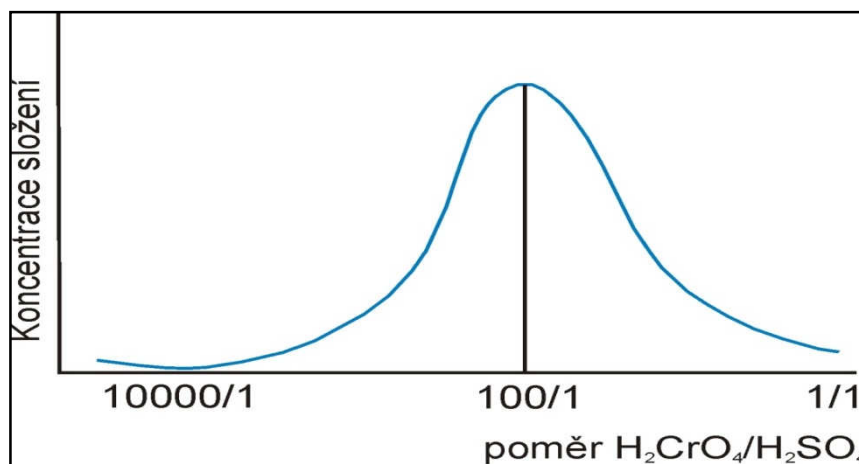
V prvotní fázi dochází ke vzniku kyselého vodného roztoku, rozpouštění zinku a vzniku chromanu zinečnatého, vývinu vodíku a vzrůstu pH na zinkovém povrchu. Následuje redukce  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  na  $\text{Cr}^{\text{III}}$  za vzniku  $\text{Cr-O-Cr}$  v polymerech v konečné fázi se na povrchu adsorbují chromové ionty. Sloučeniny se šestimocným chromem, patří mezi nebezpečné látky, jsou zdravotně a ekologicky závadné, toxické, karcinogenní a jedovaté.



**Obr. 21** Znáznornění chemické vazby chromátové vrstvy s  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , rozpustná [54, 66]



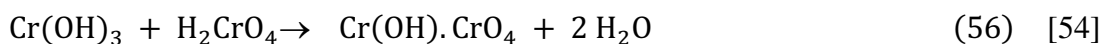
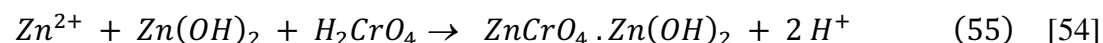
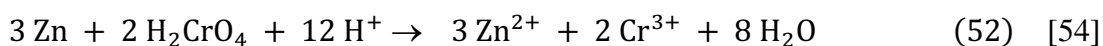
**Obr. 22** Znáznornění chemické vazby chromátového komplexu v lázni [54, 66]



**Obr. 23** Depozice konverzního povlaku chromátového komplexu v lázni [54, 66]

### 6.1.2 Obecný reakční mechanismus

Samohojivost schopnost opětovného vytvoření ochranného filmu v oblasti drobného poškození povlaku zapříčiněného manipulací případně otěrem během exportu. Chromátové vrstvy jsou vytvářeny oxidačně redukčními procesy z roztoků sloučenin chromu na bázi Cr<sup>VI</sup> na povrchu zinkových povlaků, slitinových ZnFe, Zn-Ni povlaků a jiných neželezných materiálů. Pasivační vrstvy jsou vytvářeny z roztoků chromu na bázi Cr<sup>III</sup>, kyseliny dusičné a korozních inhibitorů, změny barevnosti pak umožňují hydratované oxidy kovů barvené organickými barvami [54, 71, 73]



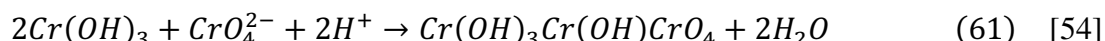
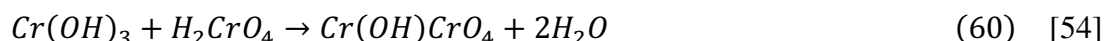
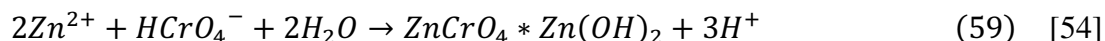
### 6.1.3 Základní reakce vzniku chromátové vrstvy

[54]

**Redukce šestimocného chromu**



### Vytváření vrstvy



Chromátová vrstva je tvořena chromáty chromu a chromanem zinečnatým. Doprovodná reakce zvýšeného pH roztoku v oblasti povrchu zinku zapříčiňuje vznik nerozpustného hydroxidu zinečnatého, trojmocného chromu a jejich solí. Tyto sloučeniny zaplňují póry chromátové vrstvy, vzniká difuzní bariéra chránící povrch zinku před atmosférickou korozi. Sušení chromátové vrstvy není doporučováno při teplotách překračujících 60 °C [58, 59]

## 6.2 Konverzní úpravy pasivační

Chromátování je dokončovací operace, která využívá sloučeniny s  $Cr^{VI}$  jiné postupy bez obsahu  $Cr^{VI}$  jsou nazývány pasivacemi.

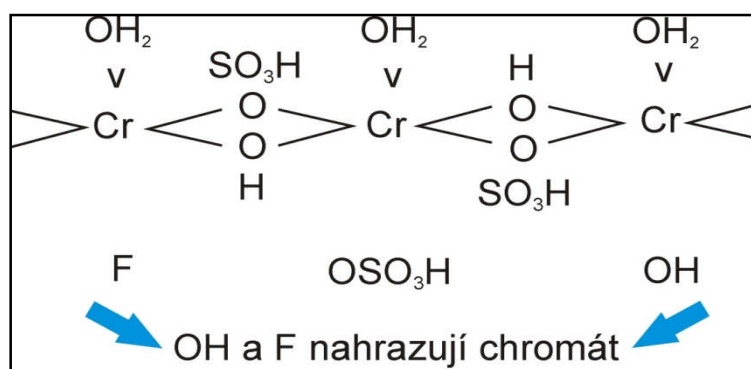
V literatuře a legislativě jsou tyto dokončovací operace popisovány jako chromátování a pasivace. Pasivace se dále dělí na tenkovrstvé a silnovrstvé v návaznosti na požadovanou tloušťku, vzhled a korozně-ochranné parametry [48, 50].

### 6.2.1 Tenkovrstvá a silnovrstvá pasivace

V praxi označována jako  $Cr^{III}$  modrá, barevnost závisí na odrazu a lomu světla odraženého z povrchu takto pasivované součásti, nejedná se o přímou barvu základní barevné škály. Korozní odolnost těchto vrstev je však velice malá, tloušťka se pohybuje do 0,1  $\mu m$ , a proto byly následně vyvinuty a do praxe zavedeny pasivace silnovrstvé.

**Silnovrstvá pasivace** touto pasivací lze za určitých podmínek dosáhnout téměř srovnatelné korozní ochrany jako žlutými chromáty. Principiálně se příliš neliší od tenkovrstvé pasivace, tloušťka povlaku se pohybuje v rozmezí (0,3 - 0,5)  $\mu\text{m}$ . Rozpustné a toxické chromové ionty chromátových pasivací jsou nahrazeny ionty hydroxylovými a fluoridovými, chromátová vrstva je rozpustná, tím se stává ekologickým rizikem, pasivační vrstvy jsou nerozpustné, a proto postrádají samoregenerační (samohojivé) vlastnosti vrstev chromátových [44,73].

Tyto pasivace mají žlutě irizující zbarvení, které je ve srovnání se žlutým chromátem méně intenzivní. Dodatečné utěsnění tuto barevnost tlumí na úroveň stříbrnou. U černé pasivace je dosud vývoj na počátku, nedaří se dosahovat rovnoměrného sytě černého odstínu výrazných protikorozních vlastností. V těchto případech je nezbytné následné černé utěsnění, které dotváří barevnou stálost vzhledu, ale nesmí být opomenuta podmínka vhodnosti jeho aplikace. U následně lakovaných, případně vulkanizovaných součástí je aplikace utěsnění nežádoucí.



**Obr. 24** Znázornění chemické vazby pasivační na bázi  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , nerozpustné [54]

### 6.2.2 Dvoustupňová pasivace

První stupeň po zinkování, oplachu a vyjasnění je ponoření součásti do pasivačního roztoku za pohybu lázně případně zboží, který je provozován za pokojové teploty. Následně bez oplachových a jiných mezioperací je provedeno ponoření do druhého stupně pasivačního procesu, který umožňuje stabilizaci barvy a rovnoměrné nanesení povlaku. Druhý stupeň je ovlivněn chemickou reakcí, smáčivostí atomů chromu obsažených v prvotní ještě gelovité vrstvě, následně se vrstvy opláchnou a suší. Vlivem sušení se prodloužení doby utváření dvoustupňové pasivace odráží na snižující tendenci korozní odolnost, čili opačná tendence než u jednostupňových pasivací, samozřejmě bez opomenutí přímé vazby na tloušťku povlaku zinku, případně jiného povlaku podkladového [43].

Vyloučené povlaky zinku jsou náchylné k rychlé korozní reakci, způsobené prostředím, ulpívajícími pozůstatky procesních chemikálií, kterými jsou znečištěny lázně oplachové, případně zbytky galvanických lázní na povrchu zinku. Tyto s prostředím silně reagují a v rámci rychlé oxidace vytvářejí oxidické korozní vrstvy na čerstvě vyloučeném povlaku. Zkvalitnění vizuálních vlastností povlaku a eliminaci této „ náletové“ koroze lze dosáhnout zařazením mezioperace vyjasnění.

Vyjasnění se provádí ve slabém (0,5 – 3)% roztoku kyseliny dusičné, ponor je realizován několik málo sekund, kdy dochází ke sjednocení vzhledu povlaku a odstranění oxidické vrstvy korozních aktivátorů. Vyjasnění před operacemi, chromátování a pasivačními snižuje znečištění těchto lázní vnesenými provozními chemikáliemi a prodlužuje jejich životnost. Znečištění chromátovacích a pasivačních lázní oxidy železa případně jinými těžkými kovy či chloridy se projeví změnou barevnosti výskytem šedých skvrn, které sice nejsou kvalifikovány jako degradační protikorozní parametr, ale po stránce dekorativní nejsou žádoucí. Výskyt těchto skvrn ohlašujících potřebu renovace lázní konverzních úprav je detekovatelný u zkoušek dle DIN 50 021 SS, zrychleného solného testu, kdy během několika málo hodin dochází k jejich viditelnému výskytu ve formě vizuálních změn povlaku [71,73].

### 6.3 Závěrečné úpravy utěsnění

Utěsnění se řadí jako závěrečná operace po procesu chromátovacím a pasivačním. Teplotní vlivy působící na povrch zinkových povlaků a jeho slitin snižují jejich korozní odolnost, vlivem vysoušení vznikají trhliny na povrchu povlaku. Tento jev lze regulovat dodatečným nanesením utěsnění, které je převážně na vodní bázi. Na trh jsou rovněž utěsnění na bázi organických rozpouštědel, s následným vypalováním a možností vícevrstvého nanášení. Všeobecně nelze technologie utěsnění aplikovat za mokra, zanášení kyselin do vodných lakových disperzí by způsobilo jejich vysrážení. Chromátované nebo pasivované díly je nutné nejprve vysušit, potom ponořit do lakové disperze a následně vysušit při teplotě 60 – 70 °C. Tím vzrůstají náklady, srovnatelná výše jako u pasivací, proto se utěsnění používá převážně u extrémních požadavků na korozní odolnost povlaků.

Utěsnění zvyšuje korozní odolnost celkového povlakového systému zinkový povlak, konverzní úprava a pečetění (utěsnění), u legovaných povlaků, kde dochází k praskání konverzní úpravy je jejich aplikace výhodou, jak ve smyslu zvýšení korozní odolnosti

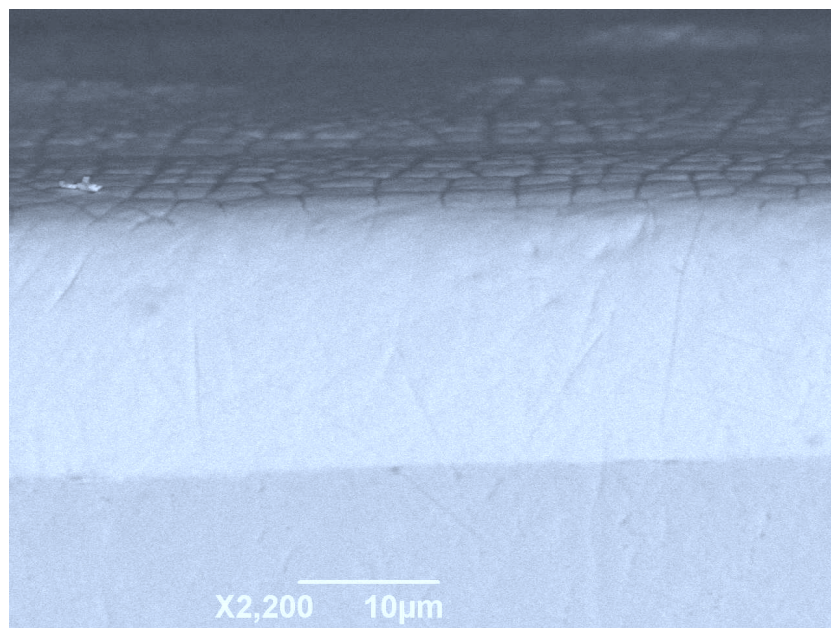
a potlačení iridiscence za účelem sjednocení vzhledu u světlých a žlutých typů, tak také u typů černých k docílení jednolitého sytě černého odstínu [73].

Nanášení organického utěsnění je problematické vzhledem k nezbytnosti vypalovacího režimu, který je energeticky náročný. Proto se utěsnění převážně aplikuje na základě požadavku na vysokou korozní odolnost, tam, kde nejsou již dostačující zárukou samotné konverzní úpravy. Pokud by technologie vypalování těchto povlaků nebyla dodržena ve stanoveném rozsahu, pak by nedostatečné sesíťování organické vrstvy v důsledku atmosférické vlhkosti způsobilo její bobtnání, přímou difuzi do konverzní úpravy, napadení povlaku korozními aktivátory a v konečném důsledku dochází ke snížení korozní odolnosti celého povlakového systému. Vyšší teploty sušení těchto povlaků nejsou v této technologii rizikovým faktorem poškození konverzní úpravy dehydratací, naopak laková vrstva je pro tyto případy dostatečně ochranným elementem.

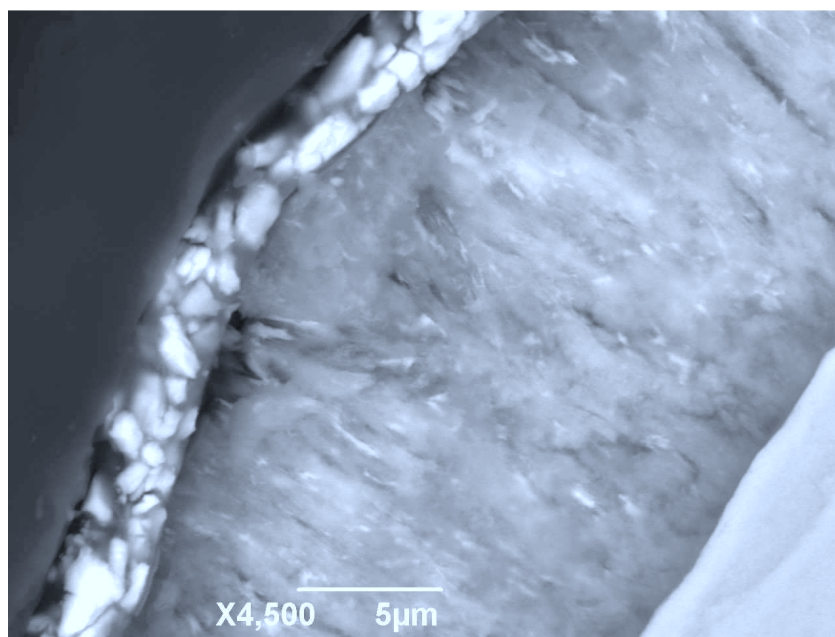
Utěsnění lze provádět jednostupňově převážně u závěsových dílů, nebo dvojstupňově, které je vhodné pro hromadné povlakování, kdy dochází ke slepování, překrývání a stínění ploch součástí, nebo u tvarově složitých dílů. Při dvojstupňovém nanášení se provádí vypálení po prvotním utěsnění a následně se proces opakuje, je sporné jestli tuto metodu utěsnění volit vodou ředitelných dispersí [64].

Utěsnění mohou být tedy na bázi organických nebo anorganických laků jejich dispergovaných částic ve vodě případně anorganických, organicko-anorganických a organických rozpouštědlech. Mohou být transparentní i barevného charakteru, černé se používají s výhodou podpoření barevnosti černých pasivací legovaných povlaků zinku, ZnNi, ZnFe a ke zvýšení jednolitého vzhledu a korozní odolnosti celkového systému, který dokumentují (obr. 24 a obr. 25). Disperze mohou být například báze pryskyřic, křemíku, titanu, kdy po odpaření rozpouštědla a vlivem reakce s krystalickou vodou konverzního podkladu, definováno také jako hydrátové mosty, se během vypalování vytvoří suchý film. Vypalování lze považovat za podpůrný systém mechanismu odvodňování, nikoli jako adekvátní náhradu tohoto procesu. Utěsnění se aplikuje jako konečná úprava konverzní vrstvy a převážně se nedoporučuje aplikovat pod následné nátěrové systémy, lakování, fluidní povlakování a vulkanizaci.





**Obr 25** Struktura povrchu slitinového ZnNi povlaku, síťoví trhlinek pasivační vrstvy



**Obr. 26** Mikrostruktura galvanicky vyloučeného Zn povlaku, konverzní pasivace a utěsnění

## 7. Předúpravy povrchu

Kvalita povrchové úpravy závisí na jakosti a předpravě základního materiálu. Materiály špatné kvality s lukry, výrobními vadami, ostrými hranami nebo přehyby nelze kvalitně povlakovat. Nekvalitní materiál má vliv na snížení kvality povlaku, ale také na dokončující úpravu. Některé vady bylo dříve možné potlačit chromátovými povlaky, nicméně pasivace, které již postrádají regenerační schopnost chromátů nejsou schopny



zastavit nebo eliminovat případné degradační děje. Jen v minimálním množství vad nepatrného rozsahu může pomoci aplikace utěsnění, ale v rámci zachování vysokého standardu povrchových úprav se doporučuje věnovat zvýšenou pozornost předúpravám povrchu základního materiálu a to jak ve smyslu výrobně operačním, provozním, tak v rámci technologicko-aplikačním [14, 20].

Předúpravy je třeba rozlišit na mezioperační, prováděné v rámci provozů a navazujících útvarů, mechanické a chemické před samotnou expedicí do provozoven povrchových úprav. Dále pak na předúpravy, které jsou součástí technologií provozovatelů povrchových úprav a případně součástí nápravných aktivit v rámci opravitelnosti a nápravných opatření souvisejících s případným selháním technologie povrchové úpravy a vadami povrchových úprav.

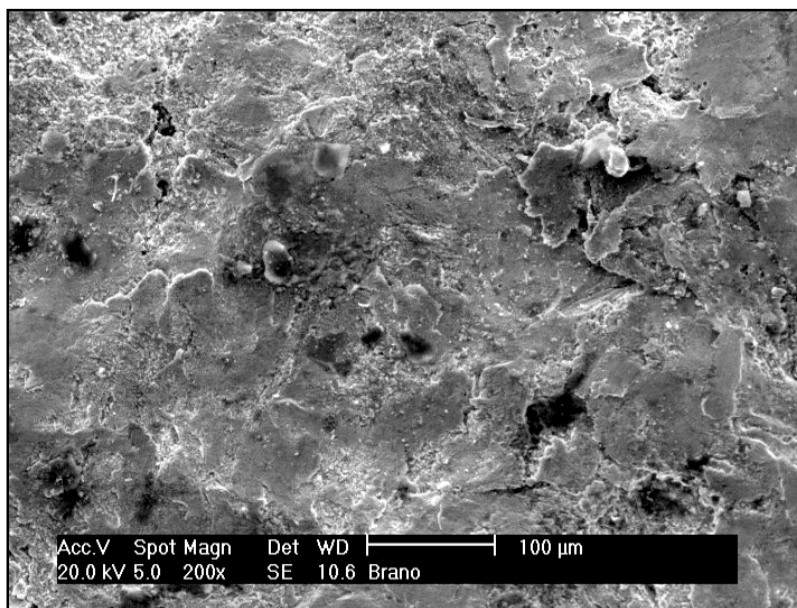
## 7.1 Mechanické předúpravy:

Tryskání je jednou z úprav povrchu prováděná před jeho finální úpravou. V praxi preferovaný je způsob tlakovzdušný, kdy je tryskací médium dopravováno k povrchu součásti tlakem vzdušiny, nebo proces metací, kde je dopravním elementem média kinetická energie udělená tryskacímu médiu lopatkami metacích kol.

### 7.1.1 Tryskání

*Tryskáním* se odstraňují z povrchu materiálu zbytky formovacích směsí v případě slévárenské výroby, struska u svarových spojů, pomocí injektorových systémů v některých případech staré nátěry případně korozní produkty a jiné nečistoty s přímou chemickou vazbou k povrchu [20].

Zásadní vliv má však umístění tryskacího zařízení v blízkosti realizace povrchových úprav z důvodů zvýšené přilnavosti povlaků bezprostředně aplikovaných na otryskané povrchy, které ještě zachovávají kinetickou energii dopadajících částic a ve spolupůsobící aktivitě mezimolekulárních Van der Waalsových sil zvyšují kvalitu přilnavosti povlaku. Správná volba tryskacího média rovněž ovlivní kvalitu povrchové úpravy a to ve smyslu odstranění otevření přeložek, které by v pórech a dutinách uzavíraly procesní chemikálie.



*Obr. 27 Nedostatečně tryskáno, přeložky, uzavřené póry a dutiny*

### 7.1.2 Omílání

Omíláním se využívá u malých součástí, stálých rozměrů zokujených tepelným zpracováním, nebo s otřepy a ostrými hranami, jakož-to produktem výrobní operace. Na součástech s uvedenými specifiky nelze bez řádné mechanické předúpravy vyloučit kvalitní galvanické povlaky. Rozšířeno je v provozech vibrační omílání a bubnové. Vibrační technologie je šetrnější k rozměrové a tvarové stálosti součástí [20].

## 7.2 Chemické předúpravy

Kategorie chemických úprav povrchu se dělí na dvě základní oblasti.

Odmašťování, které je zaměřeno na odstranění cizorodých nečistot ulpívajících na povrchu základního materiálu fyzikálními vazbami adsorpcí a adhezí. Tyto nečistoty se na povrchu vyskytují ve formě výrobních produktů, chladicích a řezných emulze, impregnačních a konzervačních látek, které jsou rovněž nositeli provozních nečistot, ohrus, piliny prachové částice.

### 7.2.1 Charakteristika odmašťování

Emulzní odmašťování, emulzemi na bázi povrchově aktivních látek a rozpouštědel. Odmašťování ve vodných roztocích anorganických solí, anorganických solí a tenzidů, tenzidů s organickými rozpustily případně výhradně tenzidické [52].

Charakteristika mechanismu odmašťování ve vodných roztocích alkalických solí s obsahem tenzidů:

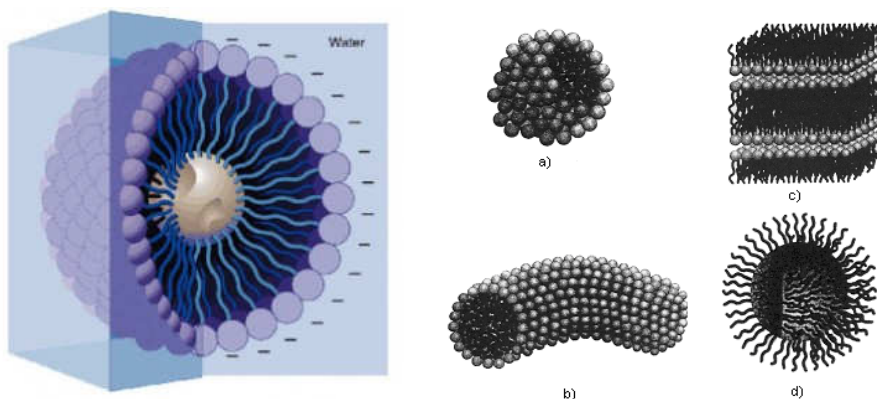
1. Adsorpce tenzidů na povrch mastnoty a snížení viskozity mastnoty
2. Zvlhčení filmu mastnoty vlivem snížení mezifázového povrchového napětí
3. Odhalení volného povrchu kovu a jeho obsazování povrchově aktivními látkami
4. Zmenšování povrchu kapky mastnoty vlivem snižování povrchového napětí a tvorba stabilní micely
5. Izolace stabilní micely a její vypuzení elektrostatickými silami z povrchu kovu, emulzifikace mastnoty

### 7.2.2 Aplikace a využití tenzidů

Tenzidy jsou povrchově aktivní látky, sloučeniny, kterých se využívá v průmyslu, běžném životě a teoretickém výzkumu. Struktura tenzidů se skládá z polárně rozdílných komponent, přičemž je v molekule tenzidu obsažena část polární a nepolární, které ovlivňují fotochemické reakce, katalytické účinky emulgační, čistící a stabilizační. Polarita náboje udává schopnosti disociační molekuly ve vodném roztoku. Neionogenní molekuly nemají výrazně lokalizovaný náboj hydrofilní skupiny, její polární část je dána větším počtem atomů kyslíku v molekule. Vlastnosti. V praxi přítomnost povrchově aktivních látek významně ovlivňuje parametry fázového rozhraní, snižuje povrchové napětí kapalin a adsorpci monomeru tenzidu na fázovém rozhraní [2, 52]. Tenzidy se využívají v průmyslu jako detergenty, tvoří přídatnou složku odmašťovacích lázní. Schopnost tenzidů utvářet organizované struktury, micely, závisí na jejich koncentraci v roztoku. Nejnižší koncentrace, při které se tenzidy shlukují, a dochází k tvorbě micel, se nazývá, kritická micelární koncentrace (CMC). Agregační číslo (N) je počet tenzidů podílejících

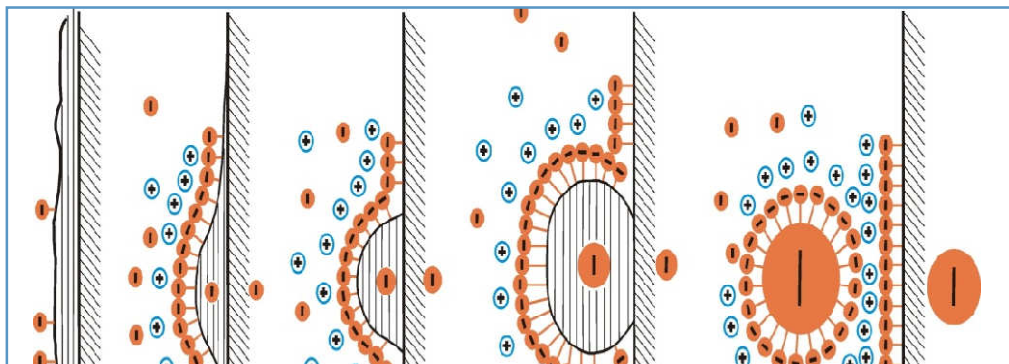
se na struktuře micely a micelární hmotnost (MW) je hmotnost jednoho molu micel.

Principem změna povrchové aktivity roztoků přidavkem tensidů do odmašťovací lázně je tendence tensidů ke shromažďování na povrchu mezifází. Hydrofobní části molekul tensidů se izolují od molekul rozpouštědla (molekul vody). Smáčecí účinek tensidu je pak definován spojením hydrofobních částic nečistot s hydrofobní částí tensidu.

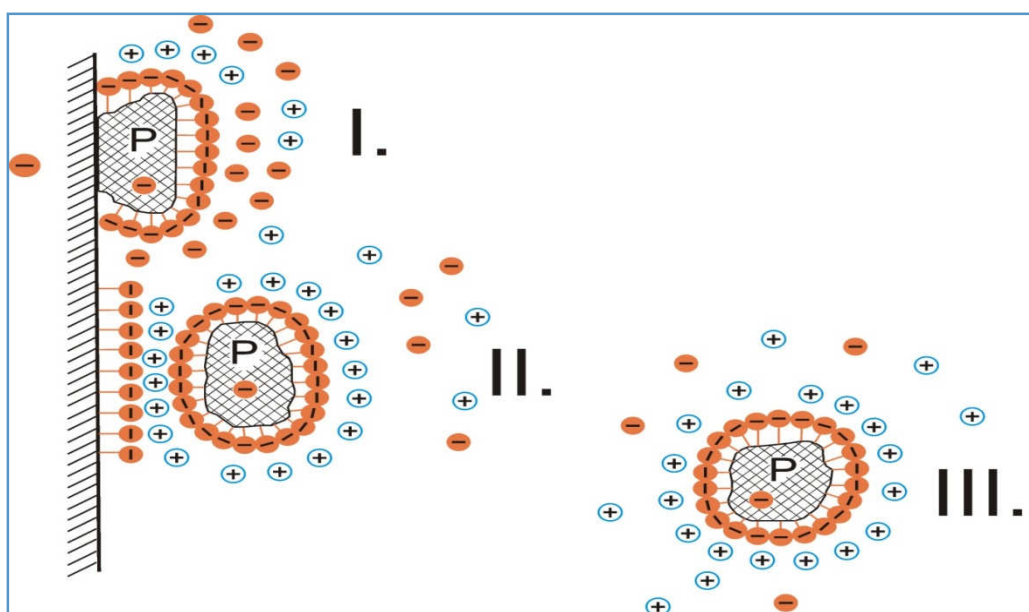


**Obr 28** Vpravo: průřez odloučené micely ve vodném roztoku, jádro nečistoty, vpravo: tvary micel a) shlkování tensidů, b) tyčinkový c) lamelární, d) sférický [114, 117]

Odmašťování ve vodných roztocích je rozšířenou alternativou zvláště pro svou schopnost sériové aplikace závěsové techniky u tvarově složitých rozměrných součástí, tenkostěnných případně plochých dílů, kde využití jiné metodiky způsobí tvarové deformace případně překrývání a slučování součástí v oblasti styčných ploch pak nedochází k řádnému odmaštění povrchu. Hromadného využití pro drobné součásti umístění v bubnech, zvonech a koších je rovněž značnou předností univerzálnosti procesu.



**Obr. 29** Průběh odmašťování ve vodném roztoku alkalických solí s tenzidy, tvorba micely a následná emulzifikace [52]



**Obr. 30** Vytváření micel z ulpělých nečistot na povrchu základního materiálu [52]

**Tab. 13** Složky a přísady odmašťovací lázně alkalické [52]

Povrchově aktivní látky	Alkalické složky
-------------------------	------------------

Emulgátory emulzifikují mastnoty	Alkalické hydroxidy NaOH, KOH, NH <sub>4</sub> OH silně alkalizují, zmýdelňují
Smáčedla vytváří smáčivé povrchy kovů	Silikáty alkalizují, podporují emulzifikaci, inhibují
Dispergátory dispergují tuhé částice a deflokulují jejich agregáty	Fosforečnany a polyfosforečnany oplachovatelnost, sekvestrace
Inhibitory inhibují povrch kovů	Uhličitany plniče, vážou vodu v tenzidech
Pasivační látky pasivují povrch kovů (dusitany...)	Boritany pasivují povrch Fe
Solubilizátory a rozpouštědla rozpouštějí organické látky a snižují viskozitu mastnot	Ethanolaminy sekvestrace, inhibice povrchu
Antiredepoziční látky zabraňují zpětnému zachycení nečistot na očištěném povrchu	Alkalické hydroxidy NaOH, KOH, NH <sub>4</sub> OH silně alkalizují, zmýdelňují
Emulgátory emulzifikují mastnoty	Silikáty alkalizují, podporují emulzifikaci, inhibují
	Fosforečnany a polyfosforečnany oplachovatelnost, sekvestrace
Smáčedla vytváří smáčivé povrchy kovů	Uhličitany plniče, vážou vodu v tenzidech
Dispergátory dispergují tuhé částice a deflokulují jejich agregáty	Boritany pasivují povrch Fe
Inhibitory inhibují povrch kovů	Ethanolaminy sekvestrace, inhibice povrchu
Pasivační látky pasivují povrch kovů (dusitany...)	Alkalické hydroxidy NaOH, KOH, NH <sub>4</sub> OH silně alkalizují, zmýdelňují
Solubilizátory a rozpouštědla rozpouštějí organické látky a snižují viskozitu mastnot	Silikáty alkalizují, podporují emulzifikaci, inhibují
Antiredepoziční látky zabraňují zpětnému zachycení nečistot na očištěném povrchu	Fosforečnany a polyfosforečnany oplachovatelnost, sekvestrace

**Tab. 14** Specifické vlastnosti odmašťovací lázně alkalické [52]

<b>Vlastnosti odmašťovacích lázní</b>
Emulgující lázně
Nízkoemulgující (deemulgující) lázně
Regenerace odlučovači oleje a oilskimery
Regenerace lázní mikrofiltrací
Snadná biologická rozložitelnost organických látek
Pěnové
Nepěnové – nízkopěnové

### 7.2.3 Elektrolytické odmašťování



Elektrolytické odmašťování je součástí provozních linek povrchových úprav. Je zařazeno za operací chemického odmaštění a využíváno jako dokončující operace odmaštění povrchu. Principem je elektrolýza probíhající v alkalické lázni.

Odmašťování může být anodické, kdy je předmět zapojen jako anoda a odmašťování probíhá vývinem kyslíku na jeho povrchu. Katodické odmašťování je na principu zapojení součásti, jako katody na povrchu vzniká vodík, který strhává částice nečistot z povrchu, a na anodě vznikají sloučeniny na bázi louhů, které nečistoty zmýdelňují a odvádějí do prostoru lázně. Běžnou praxí je aplikace kombinované varianty anodicko - katodického odmaštění, kdy během procesu odmašťování dochází k přestavení polarizace a zkvalitnění odmaštění povrchu součásti [2, 14].

#### 7.2.4 Moření

Moření je proces zaměřený na odstranění povrchových nečistot, kysličníků nebo jiných sloučenin s přímou chemickou vazbou k základnímu materiálu. Aktivátorem chemických a chemisorpčních reakcí základního materiálu je nejčastěji prostředí expozice základního materiálu případně procesy tepelného, termomechanického zpracování základního materiálu. Nejčastěji se tyto produkty vyskytují ve formě, koroze, okují případně jako důsledek reakce s provozními chemikáliemi korozními inhibitory, lubrikanty.

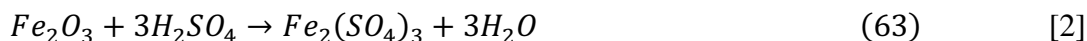
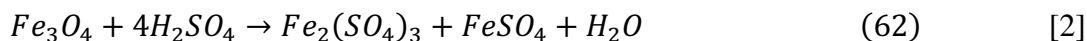
Moření se používá často mezi jednotlivými fázemi technologického zpracování, nemění jakost povrchu, ale mnohé povrchové vady se stanou viditelnějšími. Přemořování je způsob moření aplikovaný po žíhání nebo k odstraňování lehce okysličených povrchů v kyselinách. Provádí se těsně před následující operací [20]. Odrezování způsob moření ve slabé kyselině za účelem odstranění rzi z povrchu kovu.

#### 7.2.5 Moření v kyselině sírové

Moření se provádí v (10 – 20)% kyselině sírové při (40 – 70) °C po dobu (10 – 30) minut. Proces moření je založen na principu prostupu kyseliny póry, trhlinami a necelistvostmi korozní a zokoujené vrstvy povrchu základního materiálu. Kyselina rozpouští základní materiál rychleji než korozní produkty a v rámci specifik korozní vrstvy

složené z magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hematitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a wüstytu  $\text{FeO}$ , který je první vrstvou korozních produktů základního materiálu, dochází nejprve k jeho rozpouštění a v důsledku vývoje vodíku k odtržení vrstev hematitu a magnetitu [2].

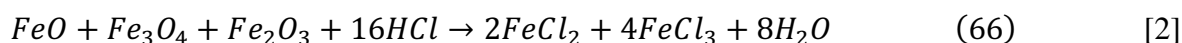
Odrezování v kyselině sírové:



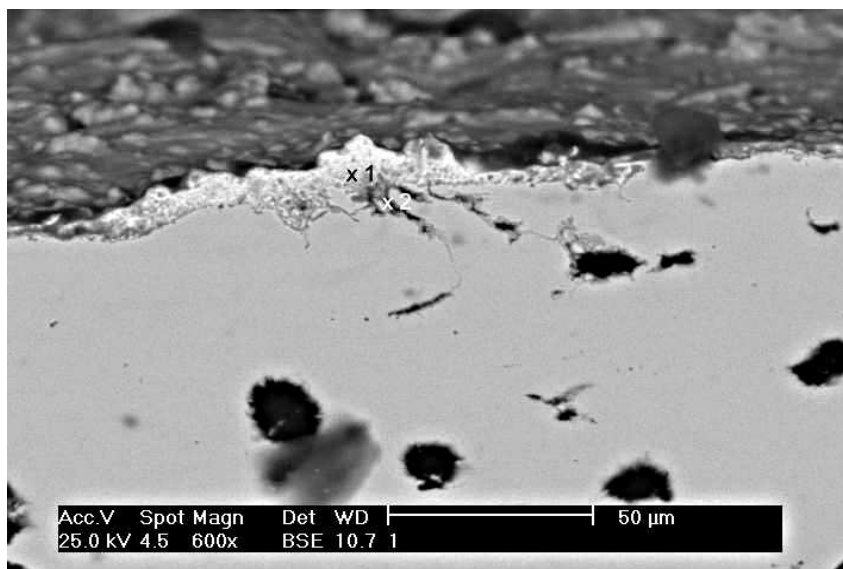
### 7.2.6 Moření v kyselině chlorovodíkové

Kyselina chlorovodíková se používá pro moření v provozovných povrchových úprav v koncentraci 10 - 20 % moření probíhá za normální teploty. Výhodou moření v kyselině chlorovodíkové je menší riziko difuze vodíku do základního materiálu, energetická úspora a menší riziko napadání zařízení vlivem odpařování a menší nároky na regeneraci v důsledku přesycení oxidy železa. Chlorovodík unikající z lázně ve formě aerosolu způsobuje korozi okolních zařízení. Eliminace rozpouštění základního materiálu a difuzi vodíku lze dosáhnout přidávkou inhibitorů. Inhibitory nesmí snížit mořicí schopnost lázně a mořicí rychlost [58, 59].

Odrezování v kyselině chlorovodíkové:







**Obr. 31** Vodíkové trhliny základního materiálu, znečištění povlaku, nedostatečné předúpravy, zbytkové provozní chemikálie

Obrázek 30 dokumentují vady povlaku a základního materiálu zapříčiněné nesprávnou aplikací předúprav povrchu napříč procesem mechanicko – chemickým. Nevhodný způsob tryskání zapříčinil uzavření nečistot v pórech a dutinách přeložek. Odmašťovací lázeň pak ulpěla v těchto povrchových anomáliích, je vnášena do následných procesních operací, delší doba moření pak způsobila vznik vodíkových trhlin. Po ukončení procesu galvanického zinkování byla v důsledku sorpce aktivována reakce procesních chemikálií s povlakem a došlo k vizuálním změnám povlaku ve formě ztráty lesku, houbovatění povlaku a vzniku šedých skvrn. Takový povlak rovněž ztrácí avizovanou korozní odolnost a přilnavost povlaku je rovněž nižší.

## 8. Cíle disertační práce

Cílem disertační práce je výzkum mechanických a korozních vlastností galvanicky vyloučených Zn povlaků a jejich slitin, ZnNi, ZnFe, se zaměřením na vrstvu konverzního chromátového povlaku a specifikace adekvátních náhrad silně toxického chromátového povlaku s obsahem  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  formou alternativní konverzní pasivací na bázi  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , která supluje specifika funkčních a dekorativních parametrů chromátových povlaků.

- Experimentální šetření korozních a mechanických vlastností těchto konverzních povlaků.
- Stanovení alternativních pasivací, srovnatelných mechanických a korozních vlastností v systému katodické ochrany základního materiálu – konverzní úpravy, nebo v rozšířeném systému katodické ochrany – konverzní úpravy – utěsnění.

Zkoumané povlaky a povlakové systémy lze vylučovat elektrochemickými procesy v tenkých vrstvách cca (10 – 35)  $\mu\text{m}$ , hromadnými procesy nebo závěsově. Prostředí expozice je především v oblasti nízké korozní zátěže. Technologické návrhy jsou však vědomě koncipována pro vyšší korozní úrovně dle čtvrtého stupně provozních podmínek, přímořská a průmyslová atmosféra a to vždy v návaznosti na barevná specifika a technologické požadavky konvergence předpokládaných nebo aktuálních trendů a preferencí automobilového průmyslu.

Experimentální šetření bude provedeno na vzorcích z válcovaného ocelového plechu povrchově upraveného technologií galvanického vylučování Zn povlaků a jeho slitin výchozího základu s následným ošetřením konverzními úpravami a utěsněním. Specifikace a charakteristika selektovaných typů experimentálních úprav je přehledně řazena v tab. 20 - 24. Následující popis návrhů experimentálních zkoušek, šetření a výsledná hodnocení vedou ke stanovení vhodných řešení a aplikací náhrad adekvátních fyzikálně – mechanických vlastností požadovaných v současné praxi. Diskuze se zabývá hodnocením vlastností a vlivů limitujících dané alternativy ve specifických oblastech technologického směru a je rovněž parametrem kontroly stávající technologie provozovatelů povrchových úprav. Závěr je zaměřen na praktická vymezení s možným návrhem rozšíření sortimentu a návrhy případné aktivity vědecko - výzkumného směru se zřetelem na ekologicko – ekonomický přínos.

## 9. Kontrolní parametry galvanického procesu

Mezi základní mechanizmy kontroly dodržení pracovních podmínek galvanického procesu, předepsaného složení lázní, koncentrace základních složek, leskutvorných přísad a množství nečistot na úrovni pod kritickou koncentrací patří technologická zkouška v Hullově vaničce (cele). Provádění technologických zkoušek v Hullově cele umožňuje udržovat vysokou kvalitu galvanické lázně během provozu a předchází nuceným odstávkám. Analytické kontroly jsou pak doprovodným a podpůrným rozšířením na úrovni analýz stanovujících koncentrace základních složek lázně.

### 9.1 Zkoušky v Hullově cele

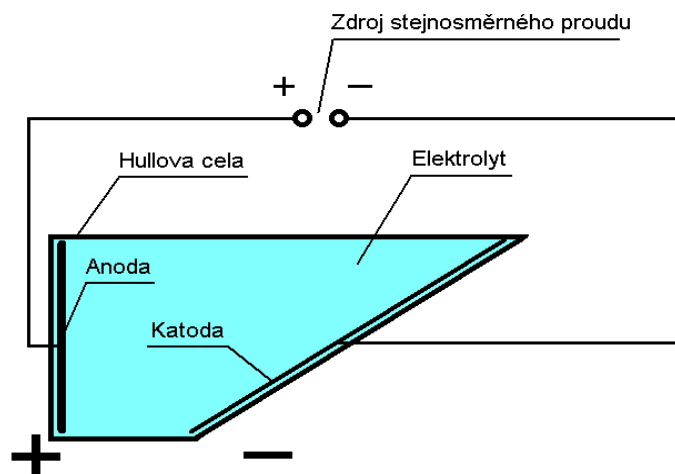
Zkouška v Hullově cele, je laboratorní zkouškou pokovení simulující aktuální stav a podmínky, procesu pokovování, parametry zkoušky uvádí norma ČSN 03 8530. Zkušební testování probíhá ve shodném nastavení provozních podmínek a tak umožňuje komplexní hodnocení funkce galvanické lázně v návaznosti na proměnlivé spektrum proudové hustoty a měření tloušťky galvanických povlaků.

Lázně odebrané za současného provozu je využito pro laboratorní pokovení zkušebního plechu a na základě vzhledu vyloučeného povlaku lze stanovit koncentrace leskutvorných přísad a vliv množství nečistot na funkci lázně v návaznosti na kvalitu vyloučeného povlaku.

Výsledné hodnocení pak umožňuje ověření správnosti alternativ postupů případné renovace lázně v rámci doplnění přísad a odstranění nečistot v malém množství, bez rizika znehodnocení stávajícího procesu [2].

S výhodou je tato zkouška využívána jako simulační metoda ke studiu vlivu aplikace nových látek do procesu vhodných pro inovaci a rozvoj v oblastech vědy a vývoje, které vedou ke zlepšení funkce lázně a zvýšení kvality vyloučeného povlaku.

Zkušební, pokovovaný vzorek je ve zkušebním procesu katodou. V rámci přiblížení se skutečným pracovním podmínkám procesu je možné doplnit simulaci vylučování v Hullově cele o čerení lázně vzduchem a pohyb katodových tyčí využívaný v praxi, lze nahradit mícháním elektrolytu před vzorkem, vratným pohybem míchadla.



**Obr. 32** Schéma Hullový vanyčky (cely) [38]

Pomocí Coulometrického šetření rozložení tloušťky povlaku vyloučeného v Hullově cele na zkušebním vzorku v závislosti na místní proudové katodové hustotě lze stanovit hloubkovou účinnost provozní lázně. Šikmé umístění vzorku (katody) má vliv na katodovou proudovou hustotu, s rostoucí vzdáleností od anody klesá katodová proudová hustota a naopak [2, 38]

Tloušťka povlaku se pak měří v linii po 10 mm na devíti místech ve vzdálenosti 2,5 cm od dolního okraje. Grafické znázornění naměřených hodnot v závislosti na místní katodové proudové hustotě pak dotváří ucelenou představu hloubkové účinnosti testované lázně.

Měření hloubkové účinnosti lázně je důležitým ukazatelem správné funkce a nastavení procesu povlakování. Hloubková účinnost má rozhodující vliv na rovnoměrnost tloušťky vyloučeného povlaku, jak na povrchu součásti, tak napříč závěsovou maticí. Nejrozšířenější metodou hodnocení je stanovení hloubkové účinnosti dle Harring-Blooma a měření na základě stanovení tloušťek povlaků vyloučených z Hulovy cely.

Doprovodné analytické metody:

- stanovení koncentrace zinku titračně – chelatometricky
- stanovení hydroxidů titračně – alkalimetricky
- stanovení uhličitů – vysrážením, alkalimetricky
- stanovení chloridů titračně – argentometricky
- stanovení hydroxidu sodného - alkalimetricky
- kyseliny borité titračně – alkalimetricky aj..

**Zinek:**

Slabě kyselé lázně se zesilují rozpouštěním chloridu zinečnatého. Při správném nastavení procesu zinkování je za normálního chodu koncentrace běžně udržitelná bez doplňování chloridu zinečnatého, které se provádí ojediněle. Soli se v malém množství roztoku lázně rychle a intenzivně zamíchají [38, 47].

Zinek se doplňuje prostřednictvím základní soli, jejím přídavkem se zvýší obsah zinku, současně s obsahem chloridů kyseliny borité. Nízký obsah zinku v lázni snižuje dosažitelnou proudovou hustotu. Vyšší obsah než doporučený je ne hospodárný.

Alkalické bezkvanidové lázně se doplňují rozpouštěním zinkových anod v koncentračním stupni, nebo přímo v lázni ponořením ocelových košů obsahujících zinek.

**Chloridy:**

Koncentrace chloridů se sleduje analyticky a upravuje chloridem draselným. Obsah chloridů má rozhodující vliv na rozložení kovu a lesku a na tažnost povlaků. Je důležité, aby byl dodržen poměr zinku ke chloridům od 1:4 do 1:5. Dobrého rozptylu lesku, vysoké tažnosti a dobrého rozložení kovu se dosáhne při vyšších hodnotách poměru zinku ke chloridům [38]

**Kyselina boritá:**

Obsahuje-li lázeň 5 až 10 g/l amonných solí, postačí jen 15 g/l kyseliny borité. V běžných draselných lázních by neměla její koncentrace poklesnout pod 20 g/l. Kyselina boritá pufruje pH lázně a zvyšuje dosažitelnou katodickou proudovou hustotu. Při nedostatečném obsahu klesá dosažitelná proudová hustota a povlak se napaluje [52].

**Základní a korekční přísady**

Po přídavku základní přísady se vyličují světlé pololesklé povlaky s velmi dobrou krycí schopností a tažností. Základní přísada slouží také jako rozpouštědlo pro leskutvornou přísadu. Základní a korekční přísady nejsou nositeli lesku. Spotřebu základní přísady určuje výnos a prošlý náboj. Korekční přísady umožňují dosažení vyšší proudové hustoty za provozu, zlepšují odolnost vůči napalování zinku zvláště u závěsových postupů. Zvláštní korekční přísady jsou pro hromadné pokovování, nebo u silně zatížených lázní. Vlivem vnášení nečistot do lázní se snižuje bod zákalu a pak je nutný přídavek korekční přísady [52].

### **Pracovní teplota**

Teplota lázně nemá klesnout pod předepsanou pracovní teplotu, s ohledem na dosažitelné proudové hustoty. Vyšší teploty umožňují dosažení vyšších katodických proudových hustot. Na druhé straně ovšem vždy znamenají mnohem vyšší spotřebu leskutvorných přísad [2, 41]

### **Proudová hustota, pohyb lázně**

Provozní katodické proudové hustoty se pohybují u zinkovacích lázní, v rozmezí 1 až 4 A/dm<sup>2</sup> v závislosti na teplotě, pohybu lázně a obsahu zinku. U lázní čerených vzduchem můžeme dosáhnout nepatrně vyšších proudových hustot. Na odlitky je doporučena lázeň čerená vzduchem neobsahujícím olej s přídavkem odpěňovače [2].

### **Hodnota pH**

V lázních bez amonných iontů 4,8 až 5,4. Při vyšším pH vzniká boritan zinečnatý, který pasivuje anody. Během provozu se hodnota pH zvyšuje a proto ji upravujeme zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Nízké pH se zvýší přidáním 10 až 20 % roztoku hydroxidu draselného, který se přilévá za intenzivního míchání tak, aby nedocházelo ke srážení hydroxidu zinečnatého [2].

### **Znečištění lázně cizími kovy:**

Znečištění železem způsobuje perforační skvrny projevující se zesvětlením, které při chromátování ztmavne. Pokovené díly v místech s nejvyšší proudovou hustotou ztmavnou. Podle zkušeností vznikají vady povlaku v závislosti na tvaru dílů a druhu základního materiálu. Vyšší teploty urychlují zabudování železa do zinkového povlaku. Rušivé znečištění lázně dvojmocným železem se odstraní jeho oxidací ve formě hydroxidu železitého v oddělené vaně. K oxidaci lze použít peroxidu vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), nebo manganistanu draselného (KMnO<sub>4</sub>). Pro optimální vysrážení železa má mít lázeň hodnotu pH 5,7 - 5,8. Při nižší hodnotě pH se může dojít k vytvoření mazlavého povlaku v důsledku srážení složek lázně na stěnách zařízení, filtrech a anodových sáčcích. U lázní čerených vzduchem je znečištění železem pomalejší [52, 66].

## 9.2 Vlastnosti galvanicky vyloučených povlaků

Nevhodný návrh povrchové úpravy, její nedokonalé a bezvadné provedení jsou příčinou snížení kvality ochranných vlastností galvanických povlaků. Po kvalitativní stránce lze povlaky obecně charakterizovat v rámci preferovaných vlastností vzhledových, funkčních a ochranných. Kvalitu povlaků můžeme hodnotit jak měřením vybraných parametrů tak celkovým zkoušením povlaku. Vědomí charakteru expozice a prostředí, mechanismus funkce navržených povlaků a povlakového systému jsou rozhodujícím kritériem volby parametrů kontroly.

### 9.2.1 Vzhledové vlastnosti

Dekorativní a vzhledové vlastnosti jsou u katodicky vyloučených povlaků vymezeny, předepsanou barevností, formou lesku a charakteristikou korozního napadení, nebo opotřebení povrchu u funkčních povlaků. Podmínkou pozitivního hodnocení je vizuální stejnorodost povrchu, rovnoměrnost a celistvost povlaku. Z makroskopického hlediska musí být povlak souvislý, bez zjevných defektů, vad a necelistvostí definovaných jako, puchýře, póry, dutiny, trhliny, korozní zplodiny apod. Vzhled elektrolyticky vyloučeného povlaku závisí na stavu a charakteru podkladového materiálu. Lesk a zobrazivost jsou negativně ovlivněny rostoucí drsností, základního materiálu a jeho předúpravou. Čím menší hodnota drsnosti povrchu a vyšší rovnoměrnost křivky reliéfu tím dosahuje povlak vyšší kvality lesku. Vrstvy povlaku musí být pevně přilnavé k základnímu materiálu a nesmí se při nepatrné deformaci odlupovat [52, 66].

### 9.2.2 Drsnost povrchu

Drsnost povrchu základního materiálu a kvalita předúpravy základního materiálu ovlivňuje především výsledný vzhled (lesk) galvanicky vyloučených povlaků a jejich korozní odolnost. V případě ocelových plechů je kvalita povrchu povlaku určována zejména stavem povrchu hladících válců při finální úpravě v hutích. Rostoucí drsnost základního materiálu negativně působí na rovnoměrné vylučování tloušťky povlaku a jeho vede k případnému koroznímu selhání v místě s nejmenší tloušťkou. Změna

morfologie povrchu pozinkovaného plechu ovlivní třecí poměry v tribologických systémech. Doporučené hodnoty drsnosti povrchu uvádí tab. 16.

**Tab. 15** Doporučené hodnoty drsnosti povrchu [83]

Tloušťka povlaku [ $\mu\text{m}$ ]	Ra [ $\mu\text{m}$ ]
<10	0,2
10 – 20	0,4
> 20	0,8

Drsnost povrchu přímo souvisí s opotřebením, které je obvykle chápáno jako úbytek materiálu z povrchu tuhého tělesa působením jiného povrchu nebo materiálu.

Sledování reliéfu povrchu umožňuje: [79]

- Hodnocení mikrogeometrie pomocí normalizovaných veličin
- Měření mikrogeometrie dotykovými profilometry, hodnotící metoda drsnosti povrchu s velkým počtem měřených charakteristik.
- Výpočtová metoda je zaměřena na soustavě střední čáry profilu drsnosti, vlnitosti a střední čáry primárního profilu.
- Parametr drsnosti Ra – střední aritmetická odchylka profilu, neumožňuje rozlišení zaoblení, výstupků, nerovností profilu. Je zkrácen možným výskytem trhlin a nezahrnuje členitost povrchového reliéfu profilu.

### 9.2.3 Odolnost proti opotřebení

Opotřebení je definováno jako trvalá nežádoucí změna povrchu tělesa způsobená vzájemným působením funkčních povrchů nebo funkčního povrchu a abrazivního média, projevující se zejména rýhováním a odřezáváním částic exponovaného tělesa. Opotřebení je zapříčiněno fyzikálně - mechanickou, případně fyzikálně - chemickou interakcí mající vliv na změnu povrchu materiálu funkčním působením styčných ploch povrchů, nebo povrchů a média. Dochází k úbytku nebo přemístění částic hmoty mechanickým



působením. Je charakterizováno velikostí zatížení a typem vzájemného pohybu, který vede k adhezivnímu, abrazivnímu či únavovému mechanismu opotřebení

Povlak spolu se základním materiálem může být namáhán vnějšími mechanickými silami, pnutím, teplotními změnami i okolním prostředím. Ke změně funkce povlaků může dojít vznikem trhlin, odloupenutím povlaku nebo jeho části nebo otěrem. Vnější síly vytvářejí elastické a plastické deformace v obou složkách. Překročením mezních podmínek mohou v povlaku vznikat trhliny buď kolmo na povrch, nebo v ploše spojení se základním materiálem.

Průvodní jevy opotřebení:

- mikroplastická deformace vyvolaná zatlačováním tvrdých částic do povrchu povlaku,
- únava povrchových vrstev při opakovaném rázovém zatížení,
- vzniku oxidů, který je podporován mikroplastickou deformací a zvýšením teploty v místě dotyku materiálů,
- změně struktury povrchových vrstev,
- aktivaci povrchových vrstev materiálu,
- difuze molekul a atomů vzájemně se dotýkajících povrchů, kdy vznikají mikrosvary mezi styčnými plochami nerovností a dochází k adhezi.
- zachytávání mikronerovností povrchů, aktivované přes další částice, které se dostaly mezi povrchy, kdy síla působí pružné a plastické deformace a dochází k abrazi [119].

#### 9.2.4 Korozně ochranné vlastnosti

Funkce zinkové vrstvy spočívá v jejím obětování se, vlivem elektrochemických dějů probíhajících v korozním prostředí. Má vlastnosti rozpustné elektrody (anoda) a tím dlouhodobě chrání základní materiál, nicméně vzniká nevzhledná Zn koroze. Dílčí vlastnosti katodických povlaků Zn a jeho slitin ZnNi, ZnFe, konverzních úprav a dokončujících vrstev utěsnění, které se podílí na jeho celkové kvalitě, představují jeden ze základních požadavků jakosti. Správná volba tloušťky povlaku přímo ovlivňuje bariérový efekt povlaku a řadu fyzikálně-mechanických vlastností. Rozmezí tloušťky je stanoveno požadovaným parametrem korozní ochrany povlaku.

Korozní zkoušky v umělých atmosférách ČSN EN ISO 9227 - zkouška solnou mlhou, je vhodná pro kovové povlaky, konverzní povlaky, povlaky vytvořené anodickou oxidací, organické povlaky na kovových podkladech. Provádí se při 100% relativní vlhkosti a teplotě  $(35\pm 2)^{\circ}\text{C}$  s rozstříkem různých roztoků:

- zkouška v neutrální solné mlze (NSS),
- zkouška v kyselé solné mlze (AASS),
- zkouška v solné mlze s ionty mědi (CAAS).

Související normativní předpisy:

- ČSN 03 8131 Korozní zkouška v kondenzační komoře. Uskutečňuje se působením kondenzace vodních par za teploty  $+35^{\circ}\text{C}$ . Je vhodná pro posouzení odolnosti kovových materiálů a ochranných povlaků ve vlhkých, čistých atmosférách.
- ČSN ISO 6988 Kovové a jiné anorganické povlaky. Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti. Vhodná pro detekci pórů nebo jiných zdrojů narušení povlaků a nedostatků korozní odolnosti spojených s nevhodnou úpravou.
- ČSN EN ISO 11130 Koroze kovů a slitin. Zkouška střídavým ponorem do solného roztoku.
- ČSN EN ISO 4536 Kovové a anorganické povlaky na kovových podkladech. Zkouška solnými kapičkami (zkouška SD)

#### 9.2.5 Tloušťka vyloučeného povlaku

Tloušťka povlaku, je jedním z ukazatelů protikorozní ochrany a aktivním faktorem dodržení předpokládaných funkčních vlastností. Je specifikována ve značení, jako minimální místní tloušťka. Tloušťku povlaku stanovuje základní předpis výkresové dokumentace ve smyslu značení měrového místa, které je kontrolním parametrem jakosti. Návrh se stanovuje například podle ČSN EN 1403 s ohledem na náročnost provozních podmínek, vzhledem k typu okolní atmosféry a funkci povlaku. Minimální požadované hodnoty tloušťky povlaků zinku pro jednotlivé provozní podmínky uvádí tab. 16.

**Tab. 16** Požadavky na minimální tloušťky povlaků zinku [80]

Stupeň namáhání	Stupeň provozních podmínek	Min. tl. [μm]
0	Ryze dekorativní použití	5
1	Provoz v budovách v teplé a suché atmosféře	5 - 8
2	Provoz v budovách s možným výskytem kondenzace	8 - 12
3	Provoz na venkovní atmosféře v typických podmínkách mírného klimatu	12 - 25
4	Provoz na venkovní atmosféře ve zvlášť korozně agresivní atmosféře	25

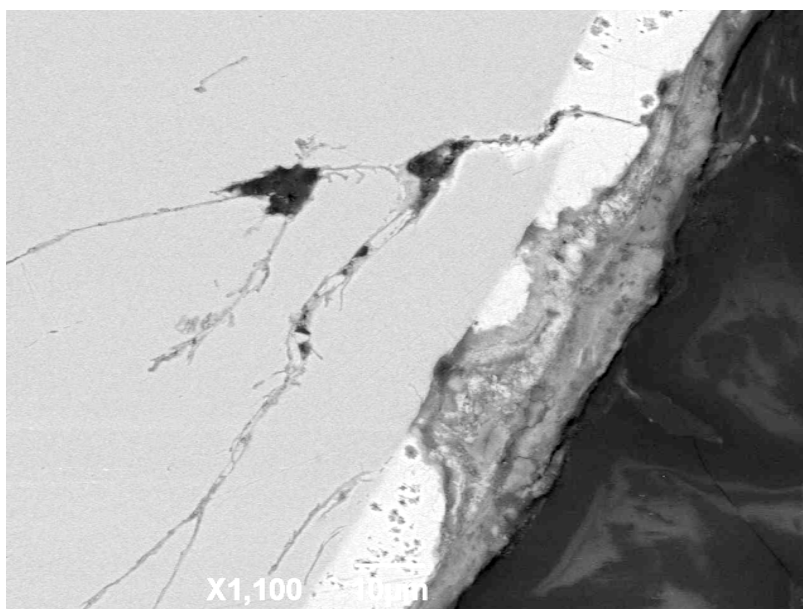
### 9.3 Vady galvanicky vyloučených povlaků

Vliv nestandardních a nevhodných metodik, postupů a parametrů nezbytných pro zaručení kvality katodicky vylučovaných povlaku zinku a jeho legovaných alternativ napříč operacemi výrobně technologického procesu, galvanických úprav povrchu oceli dokumentují (obr. 33 - obr. 34).

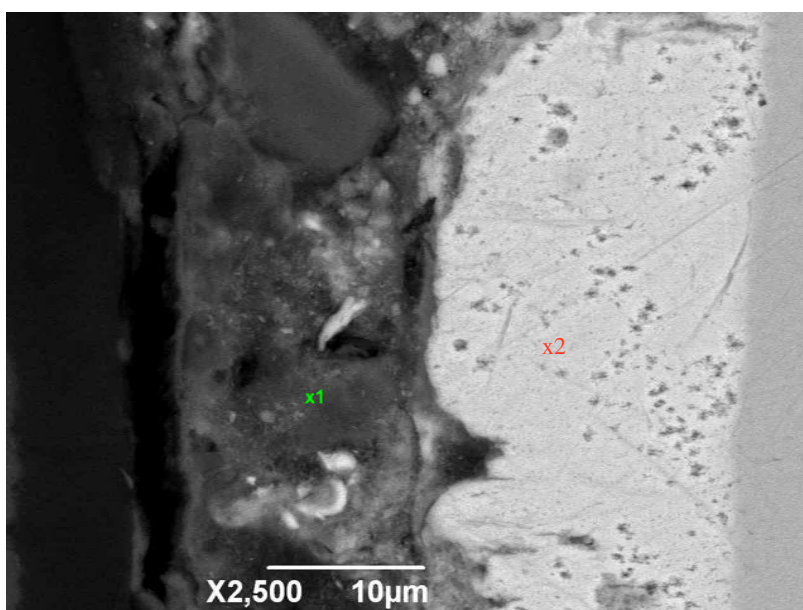
Na obr. 33 v oblasti rozhraní základní materiál povlak je zřejmý nedostatek v oblasti mechanických předúprav, přeložky, nedostatečné odmaštění ve formě zbytkových nečistot ulpělých na povrchu základního materiálu. Vodíkové trhliny jsou dokladem nevhodného způsobu moření související s difuzí vodíku do základního materiálu a povlaku. Vše je korunováno viditelným znečištěním Zn povlaku a pasivace oxidy železa a degradaci v důsledku sorpce procesních chemikálií.

Vliv nanášení konverzních úprav na Zn povlak napadený náletovou korozí, nedostatečná aplikace operace dekapující a související způsoby sušení a vypalování povlaku vedoucí k dehydrataci praskání a následnému přístupu korozních aktivátorů z gelové podstaty je zřejmý z obrázku 34. Výsledným produktem je povlak houbovitě struktury, nízké korozní odolnosti, vizuálně nevyhovující, známky šedočerných skvrn s výskytem nerovnoměrně vyloučených oblastí povlaku, špatnou přilnavostí, puchýři

způsobenými unikajícím vodíkem a trhlinami jak v povlaku samotném, tak základního materiálu.



**Obr. 33** Vodíkové trhliny, trhliny v Zn povlaku, difuze korozních produktů na rozhraní základní materiál povlak, znečištění Zn povlaku a pasivace oxidy chloridů



**Obr. 34** Dehydratace pasivační vrstvy, difuze do Zn povlaku, oxidická koroze Zn

**Tab. 17 Chemická analýza v bodě x1, x2 viz obr. 32**

a) V bodě x1			b) V bodě x2		
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
O K	1.93	7.43	O K	25.64	37.45
FeK	1.88	2.07	NaK	20.19	20.52
ZnK	96.19	90.50	AlK	40.79	35.33
Total	100.000	100.000	SiK	2.85	2.37
			PbM	1.96	0.22
			K K	3.22	1.92
			CaK	0.93	0.54
			FeK	0.75	0.31
			CuK	1.68	0.62
			ZnK	1.98	0.71
			Total	100.000	100.000

Chemickou analýzou Zn povlaku vyloučeného ze slabě kyselých lázní bylo zjištěno znečištění lázně velkým množstvím kovových nečistot, k odstranění se doporučuje využití selektivního čištění lázně.

Toto znečištění se projevuje změnou vzhledu povlaku, výskytem šedých skvrn, ztrátou lesku a zobrazivosti. V konečném důsledku dochází ke snížení korozně ochranných vlastností povlaku, ztrátě přilnavosti a snížení předpokládané kvality funkčních vlastností v rámci tribologických vlastností souvisejících se schopností povlaku odolávat opotřebení a případnému mechanickému poškození povrchu.

## 10. Techniky experimentálních šetření

Na základě hodnocení teoretických poznatků a výsledků dílčího výzkumu byly provedeny zkoušky vlastností galvanických povlaků, vyloučených za optimálních parametrů procesu pro základní soustavu Zn povlaku a slitinových ZnNi, ZnFe povlaků ošetřených konverzním chromátovým povlakem s obsahem  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  a současně sledovány parametry povlaků s konverzní pasivací bez  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  s možným rozšířením o dodatečnou úpravu utěsněním.

V rámci experimentálních šetření byly aplikovány následující metody :

1. vizuální kontrola kvality vyloučeného povlaku (ČSN EN 12329),
2. metalografické šetření a kontrola tloušťky vyloučeného povlaku (ČSN EN ISO 1461),
3. měření drsnosti povrchu jednotlivých povlaků (ČSN EN ISO 4287),
4. měření tribologických vlastností povrchových úprav v návaznosti na adhezivní opotřebení (ČSN EN ISO 1463),
5. korozní odolnost v závislosti na adhezivním opotřebení, korozní zkouška v umělé atmosféře – zkouška solnou mlhou (NSS), (ČSN EN ISO 9227),
6. stanovení lokálních mechanických charakteristik základního povlaku, konverzní úpravy a dodatečné úpravy, metoda „Nanoindentace“.
7. návrh alternativních povlakových systémů, konkrétních technologických parametrů v rámci souvztažnosti technologií náhrady,
8. navržení nových povlakových systémů nahrazujících a rozšiřujících jejich korozně - mechanické vlastnosti:
  - a) povlakové systémy tribologických vlastností,
  - b) náhradní povlakové technologie zaměřené na zvýšení korozní odolnosti,

- c) povlakové systémy se zvýšenou odolností cyklického namáhání povlaků.

## 11. Experimentální část

Vlastnosti a variace povrchových úprav jsou definovány a popsány v normách národního nebo mezinárodního charakteru. Nicméně dodavatelé povrchových úprav v oblasti automobilového průmyslu jsou mnohdy limitováni vnitropodnikovými systémy norem, které podléhají změnám a revizi dle aktuální preference podniku. Na základě těchto norem, fy Volkswagen AG TL217, TL154, TL244 byly zohledněny parametry hodnocení a zkoušek testovaných povlaků v součinnosti s normativními předpisy zkoušek platných do října roku 2006 DIN EN 50 021 a platnou náhradou ČSN EN ISO 9227.

Dále budou provedeny šetření na základě zohlednění parametrů stanovených:

- ČSN EN 12329
- ČSN EN 1413
- ČSN ISO 4520
- ČSN EN ISO 2081
- ČSN EN ISO 3613

a souvisejících normativních odkazů.

### 11.1 Metody měření - přístroje a vybavení:

- Nedestruktivní měření tloušťky povlaku výstupní kontroly pomocí magneticky indukčního přístroje FISCHERSCOPE X-RAY u legovaných povlaků a DELTASCOPE MPO u povlaků zinku.
- Olympus LEXT OLS 3100 laserový skenovací konfokální mikroskop. Přístroj umožňuje dokumentaci vyššího rozlišení oproti běžným optickým mikroskopům. Disponuje možností submikroskopického zobrazení s rozlišením 120 nm se schopností přesného 3D měření. Možnými výstupy jsou prostorové rekonstrukce a pozorování 3D povrchů (morfologie, mikrostruktura, povrchové efekty, indexace, bezkontaktní měření drsnosti, hodnocení lomových ploch). Dále umožňuje měření parametrů délky, výšky, objemu, povrchu, skutečné vzdálenosti atd.

- Rastrovací - elektronová mikroskope (REM), mikroskop typu JEOL JSM – 6490LV, disponující energiově dispersním analyzátozem (EDS) INCA x-act. Podrobnější šetření konverzních povlaků a dokončujících úprav.
- Měření drsnosti povlaku přístroj Mitutoyo SurfTest SJ-301 definovaných parametrů měření přístroje viz tabulka 18. Funkce přístroje je koncipována na úrovni měření a analýzy povrchové textury materiálu v součinnosti s normativními předpisy národních a mezinárodních norem. Výstupem jsou grafická znázornění s možností importace a využití dat pomocí počítačové podpory.

**Tab 18** Parametry nastavení drsnoměru Mitutoyo SurfTest SJ-301

Work Name	Measuring Tool	Standard	Profile	Range
Sample	SurfTest SJ-301	ISO 1997	R	Auto
Operator	Comment	N	$\lambda c$	Filter
Mitutoyo	Ver 2.1	5	0,8 mm	GAUSS

- Metoda „ Kulotestr“ umožňuje testování odolnosti povlaků proti adhezivnímu opotřebení. Přístroj „ Kulotestr“ byl zakoupen v Institutu Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, PL.
- Metalografické šetření kalot, stop opotřebení (kalot) povlaku, dokumentováno pomocí světelné mikroskopie a optického mikroskopu NEOPHOT 21, za počítačové podpory Quick Photo Industrial 2.2.
- Metoda nanoindentace zkoumá lokální mechanické charakteristiky. Realizace pomocí přístroje Nanoindetor Hysitron TI950. Zařízení je vybaveno transducerem pro nanoindentaci, nanoscratchingem a optickým mikroskopem s možností dynamické mechanické analýzy povrchu. Akustická a tepelná komora umožňuje testování za stabilních podmínek dle ISO 14577. Instrumentovaná nanoindentace je prováděna v rozsahu zátěžových sil 100 nM – 10 mN s frekvencí indexace 0,1 – 300Hz. Indentaci lze provádět Berkovichovým nebo kubickým indentorem.
- Metoda NSS zkoušky solnou mlhou dle ČSN ISO 9227, v solné komoře typu S-KB 400 A TR firmy LIEBISCH.
- Preparace a metalografická příprava pomocí vybavení Fy. STRUERS
- Měření hmotnosti na digitální analytické digitální váze VP214c, Fy. Ohaus

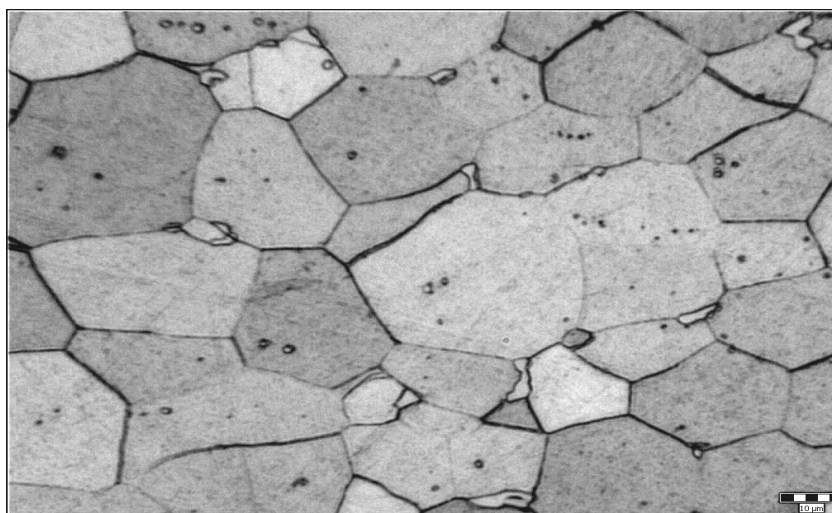


## 11.2 Popis a specifikace zkušebních vzorků

Vzorky plechů základního materiálu 11 305 o rozměrech 2x50x100 mm, válcovaného za studena vhodného ke tváření a tažení za studena, základní feritické struktury byly povrchově upraveny dle značení uvedených v tabulce 19 – 23. Galvanické úpravy byly realizovány v reálných podmínkách aktuálně nastaveného procesu provozovateli definovaných úprav.



Obr. 35. Základní materiál zkušebních vzorků – výchozí stav



Obr. 36. Mikrostruktura základního materiálu – feritická, karbidy

(M 500:1)

**Tab. 19** Specifikace základní vrstvy galvanicky vyloučeného povlak

Zn. vz.	Základní povlak	Barva	Tloušťka [μm]	Korozní odolnost NSS [ h.]	
				Bílá Zn	Červená Fe
I.	Zn slabě kyselá lázeň	Stříbrná	15 - 35	6	96
II.	ZnFe alkalická lázeň	Šedo-stříbrná	8 - 25	48	192
III.	ZnNi alkalická lázeň	Šedo-stříbrná	8 - 25	96	480

**Tab. 20** Povrchové úpravy na bázi  $Cr^{VI}$ 

Zn. vz.	Značení dle VW 137 50	Barva	Tloušťka [μm]	Korozní odolnost NSS [ h.]	
				Bílá Zn	Červená Fe
I.A	C650	Žlutě-irizující	15 - 35	96	360
I.B	C651	Žlutá	15 - 35	96	360
II.A	R620	Černá	8 - 25	168	360

**Tab. 21** Povrchové úpravy na bázi  $Cr^{VI}$ 

Zn. vz.	Značení dle VW 137 50	Předpis	Konverzní úprava	Dokončující úprava
I.A	C650	TL217	chromátováno	bez utěsnění
I.B	C651	TL217	chromátováno	utěsněno
II.A	R620	TL153	chromátováno	bez utěsnění

Specifikace uvedené v (tab. 19 – tab. 23) jsou stanoveny na základě normativního předpisu automobilky VW 137 50 a podmíněny dodatečnými požadavky uvedenými v TL153, TL217, TL244.

Zkušební specifikace PV1210 udává podmínky a nastavení korozních zkoušek povlaků, pro korozní prohlídky, vzorkování sériových zkoušek karosérií, plechů, konstrukčních skupin a dílů s rozdílnými antikorozními povlaky.

Norma TL153 stanovuje požadavky pro pasivační povlaky ZnFe pro železné a ocelové díly, aplikované v oblasti střední korozní zátěže bez trvalého termického namáhání.

Norma TL217 stanovuje požadavky na elektrolyticky vyloučené povlaky zinku na ocelových a žárově pozinkovaných materiálech. Norma TL244 stanovuje požadavky kladené na slitinové povlaky ZnNi používané jako těžká antikorozi ochrana.

**Tab. 22** Popis a charakteristika povrchových úprav bez obsahu  $Cr^{VI}$

Zn. vz	Značení VW 137 50	Předpis	Barva	Tloušťka [μm]	Korozní odolnost NSS [ h.]	
					Bílá Zn	Červená Fe
I.a	C640	TL217	stříbrná	15 - 35	12	168
I.b	C641	TL217	stříbrná	15 - 35	72	240
I.c	C642	TL217	stříbrná	15 - 35	96	240
I.d	C642 + DC	TL217	stříbrná	15 - 35	168	700-1000
I.e	C643	TL217	stříbrná	15 - 35	168	360
II.a	R302	TL153	černá	8 - 25	168	360
III.a	R642	TL244	šedo-stříbrná	8 - 25	144	720
III.b	R643	TL244	šedo-stříbrná	8 - 25	240	720
III.c	R673	TL244	černá	8 - 25	240	720
Pozn.	C642 + DC: Utěsnění organického charakteru, lak DELTACOLL, pouze hromadné nanášení, doporučuje se provádět 2x.					

**Tab. 23** Popis a charakteristika povrchových úprav bez obsahu  $Cr^{VI}$

Zn. vz	Značení VW 137 50	Předpis	Konverzní úprava	Dokončující úprava
I.a	C640	TL217	*pasivace	bez utěsnění
I.b	C641	TL217	*pasivace	utěsněno
I.c	C642	TL217	**pasivace	bez utěsnění
I.d	C642 + DC	TL217	**pasivace	utěsněno lak org.
I.e	C643	TL217	**pasivace	utěsněno

II.a	R302	TL217	**pasivace	utěsněno
III.a	R642	TL153	**pasivace	bez utěsnění
III.b	R643	TL244	**pasivace	utěsněno
III.c	R673	TL244	**pasivace	utěsněno
Pozn:	* tenkovrstvá pasivace ** silnovrstvá pasivace			

Každý zástupce daného typu skupiny I. II. III. povlaku byl vyloučen na deseti kusech vzorků, které byly umístěny ve smyslu kolmých úhlopříček závěsové matice umožňující oboustranné umístění. Povlakování vzorku probíhalo současně s běžným sortimentem zboží tvarově a rozměrově příbuzného charakteru, ploché dílce bez předchozího tepelného zpracování příbuzného základu a rozsahu pokovované plochy.

Základní zinkové povlaky byly vyloučeny ze slabě kyselých elektrolytů, technologický postup je uveden v příloze A1, slitinové povlaky byly vyloučeny z alkalických elektrolytů, příloha A1 uvádí jejich technologický postup a nastavení. Řazení jednotlivých operací procesu pro nanášení konverzních a dokončujících úprav aplikovaných na základní elektrolyticky vyloučené povlaky je znázorněno ve schématu přílohy A2. Uvedená schémata dokumentují nastavení procesu umožňující vylučování povlakových systémů v požadovaných kombinacích.

Kvalita lázní byla během provozu průběžně kontrolována laboratorní zkouškou v Hullově cele. Na základě vyhodnocení vzhledu vyloučeného povlaku byly sledovány koncentrace leskutvorných látek, zinku a nečistot, které vedly k regeneračním postupům a zachování dlouhodobé standardní úrovně kvality vyloučeného povlaku.

### 11.3 Vizuální kontrola kvality vyloučeného povlaku.

Vizuální kontrola byla provedena dle VW 137 50 a souvisejících TL153, TL217 a TL244. Kontrole byly podrobeny všechny dále testované vzorky ve smyslu šetření povrchových vad jednotlivých povlaků základních Zn, ZnFe, ZnNi, konverzních a dokončujících úprav povrchu na patnácti zástupcích, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v (tab. 24 – tab. 27). Tabulky popisují jednotlivé povrchové úpravy a obsahují slovní hodnocení dodaného stavu. Z každého vyhovujícího zástupce povrchové úpravy

byly eliminovány vzorky pro následná experimentální šetření a experimentální zkoušky. Ke všem vzorkům byl v rámci přípravy vystaven průvodní atest povrchové úpravy, který obsahoval popis a specifikaci povlaku a dále měření tloušťky povlaku vyhotovený v rámci výstupní kontroly. Provozní měření bylo provedeno nedestruktivně pomocí vybavení Deltascope, které však neumožňuje stanovení podílu jednotlivých složek na celkové tloušťce povlaku. Dodaný stav a vzhled povlaku uvádí příloha B1.

#### 11.4 Měření drsnosti povrchu

Komplexní posouzení mikrogeometrie povrchu bylo provedeno na základě křivek a dodatečných parametrů materiálových profilů. Obecným předpokladem experimentálního šetření morfologie povrchu v procesu předúprav a následných galvanických úprav povrchu je, že se v zásadě morfologie povrchu nemění a povlaky dokonale kopírují reliéf povrchu základního materiálu.

Pomocí drsnoměru Mitutoyo Surftest SJ-301 byly naměřeny uvedené parametry drsnosti přílohy B5. Měřicí přístroj hodnotí povrchovou texturu materiálu a podle národních a mezinárodních norem určuje jednotlivé parametry drsnosti povrchu. Norma ČSN EN ISO 4287 „*Geometrické požadavky na výrobky (GPS) – Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu*“, stanovuje termíny, definice a parametry pro určení drsnosti, vlnitosti a základního profilu podkladového materiálu profilovou metodou.

Pro případ kontroly přesnosti měření byla provedena na základních povlacích Zn, ZnNi, ZnFe měření drsnosti bezdotykovou metodou pomocí vybavení Olympus LEXT OLS 3100, laserový skenovací konfokální mikroskop.

Předpoklad minimální změny reliéfu povrchu v návaznosti na minimální změnu drsnosti v rámci galvanicky vyloučených povlaků byl splněn v plném rozsahu a napříč spektrem všech testovaných povrchových úprav. Výsledná měření a grafická znázornění uvádí příloha B5.

Realizovaná měření jsou podkladem návrhu následujícího šetření tribologických vlastností a stanovení odolnosti proti adhezivnímu opotřebení jednotlivých povlaků metodou „Kulotest“.

##### Měřené parametry drsnosti:

- Ra – průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu [ $\mu\text{m}$ ],

- Ry – maximální výška profilu [ $\mu\text{m}$ ] (dle JIS 94),
- Rz – nejvyšší výška profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rq – průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rp – nejvyšší výška výstupku profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rv – největší hloubka prohlubně profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rsk – šikmost posuzovaného profilu (součinitel asymetrie) [-],
- Rku – špičatost posuzovaného profilu [-],
- $\lambda_c$  – délka měřeného úseku [mm]. [1]

#### 11.4.1 Metoda měření tloušťky povlaku

Metody měření tloušťky povlaků se dělí do dvou základních skupin:

Postupy měření tloušťky povlaků uvádí ČSN EN ISO 1461.

- Nedestruktivní metody monitorovací, zaznamenávají tloušťku povlaků během procesu vylučování, případně jeho depozice. Rentgenoskopické, přednostně se v provozech aplikuje nedestruktivní měření metodou magnetickou, u povlaků na bázi ZnNi magneticky indukční metodou (ČSN ISO 2178), nebo kontrolní vážkovou metodou (ČSN EN ISO 1460).

Nedestruktivní měření výstupní kontroly bylo provedeno magneticky indukční metodou pomocí vybavení FISCHERSCOPE X-RAY u legovaných povlaků a DELTASCOPE MPO u povlaků zinku.

- Destruktivní metody, mikroskopické dle (ČSN EN ISO 1463), u těchto metod je nezbytné provádět kontrolní preparaci v šetřeném místě odběru. Dokumentace se pak provádí mikroskopicky. Hodnota tloušťky povlaků uvádí příloha B3.

#### 11.4.2 Kontrola a stanovení tloušťky povlaků

Výchozí stanovení tloušťky povlaku nedestruktivní metodou bylo v rámci doplnění informací o podílu konverzních a dokončujících úprav na celkové tloušťce povlaků rozšířeno o mikroskopické šetření.

Destruktivní metoda měření tloušťky povlaků a přilnavosti v oblasti rozhraní, základní materiál, povrchová úprava byla provedena metodou kolmého řezu v návaznosti na mikroskopická šetření a dokumentaci, kterou uvádí příloha B3. Pomocí laserového skenovacího mikroskopu Olympus LEXT OLS 3100 byla realizována měření tloušťky v nejméně pětinasobném provedení po celé délce zkoumaného výbrusu.

Hodnocení konverzních a dokončujících úprav vycházelo z předpisů TL153, TL217, TL244 normy ČSN ISO 4520 a technických listů dodavatelů, které udávají předpokládané tloušťky. Předpokládané hodnoty uvádí tabulka 24.

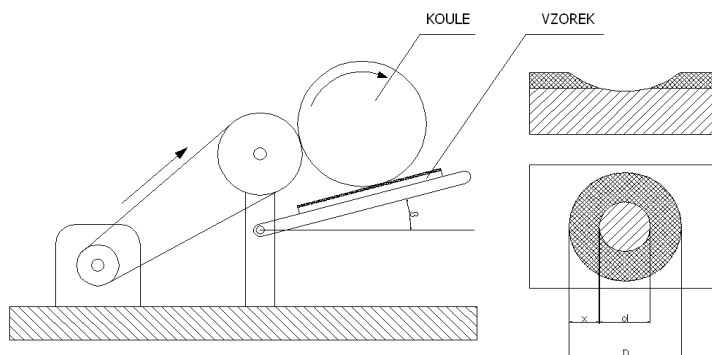
Tab. 24 Předpokládaná tloušťka povlaků konverzní a dokončující úpravy

Typ konverzní úpravy	Plošná hmotnost [g.m <sup>2</sup> ]	Tloušťka povlaku [μm]
Bezbarvý transparentní	≤ 0,5	0,1
Slabě duhový	≤ 1,0	0,5
duhový	0,5 1,5	0,5÷0,75
utěsnění	1,5÷2,5	0,5÷2,0

### 11.5 Zkouška odolnosti proti opotřebení

Odolnost povlaku proti porušení je určována především jeho typem a složením, významná je i tloušťka, struktura, pnutí a přilnavost se základním materiálem. Proti opotřebení kompaktního materiálu existují u povlaků určitá specifika. Při mechanickém zatěžování součástí s povlakem je to především vliv rozhraní a vliv vnitřního pnutí [119].

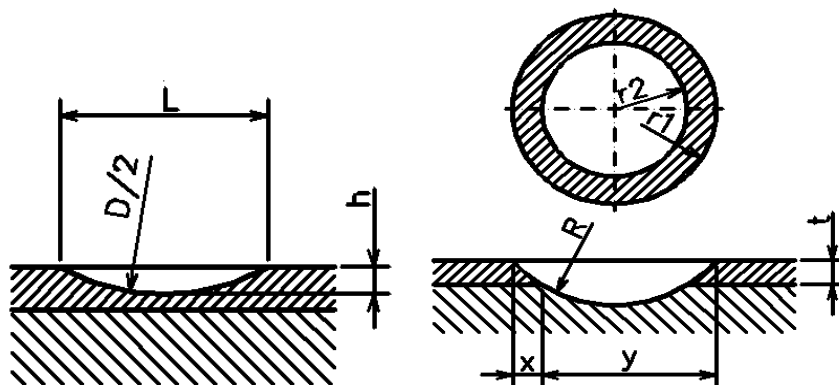




**Obr. 37** Schéma přístroje „Kulotester“

Zařízení se skládá z pevně umístěného vzorku, na kterém se odvaluje (vlastní vahou) zatěžovací kulička, která se pohybuje pouze rotací kolem své osy. Přenos mezi touto kuličkou a poháněcím ústrojím je zajištěn třením.

Hodnotícím faktorem odolnosti proti opotřebení může být buď změna hmotnosti vzorku, nebo průměr stopy otěru „kalota“ viditelný na povrchu vzorku po určitém časovém cyklu definovaném počtem otáček. Schéma přístroje je uvedeno na obr. 33.



**Obr. 38** Řez kulovým vrchlíkem

**Obr. 39** Tloušťka povlaku

$$h = \frac{D - \sqrt{D^2 - L^2}}{2} \quad (70) \quad [119]$$

$$h = \frac{(2 \cdot R \cdot 1000) - \sqrt{4 \cdot (R \cdot 1000)^2 - L^2}}{2} \quad (71) \quad [119]$$

$$L = 2\sqrt{h \cdot (D - h)} \quad (72) \quad [119]$$

$$h = \frac{D\sqrt{D^2 - L^2}}{2} \quad (73) \quad [119]$$

L	- průměr kaloty (délka tětiny)	[mm]
h	- hloubka kaloty	[mm]
D	- průměr kuličky	[mm]

Pokud dojde k „probrus“ na základní materiál nebo u vícevrstvých povlaků, lze tloušťky vypočítat ze vzniklého mezikruží podle vztahu [119].

$$t = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2} \quad (74) \quad [119]$$

$$t = \frac{x \cdot y}{2 \cdot R} \quad (75) \quad [119]$$

Duplexní povlak:

$$t = \sqrt{(R \cdot 1000)^2 - \frac{l^2}{4}} - \sqrt{(R \cdot 1000)^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (76) \quad [119]$$

t	- tloušťka vrstvy	[mm]
R	poloměr kuličky	[mm]
$r_1, r_2, x, y$	rozměry probrus	[mm]

### 11.5.1 Metodika zkoušky opotřebení

Metodika zkoušky opotřebení je založena na vyhodnocení stop (kalot) opotřebení, které se utváří na testovaném povrchu vzorku ve styčném bodě rotujícího zkušební tělíska, kuličky o průměru 30 mm. Doba opotřebení je stanovena počtem otáček unášecího válce a zkušební tělesa.

Vzorky a zkušební tělísko je vhodné před začátkem zkoušení odmastit. Upevnění vzorku se provádí tak, aby během procesu opotřebení nedocházelo k vibračnímu posuvu a změně polohy. Postupně, dle stanoveného počtu otáček, nastane poškození povrchu, probrus povlaku a vytvoření kaloty. Hodnoty uvedených otáček byly stanoveny dle specifikace povrchové úpravy na základě optimalizace. Kulička byla po každé

vybroušené kalotě z unášecích válců sejmuta a důkladně odmaštěna lihem. Po posunutí vzorku tak, aby v dalším cyklu kulička obrušovala jiné místo na povrchu, byla znovu umístěna na válec.

Každá kalota byla před následnou korozní zkouškou dokumentována pomocí světelné mikroskopie a následně byla provedena nezbytná měření. Pro jednotlivé délky kluzných drah (počty otočení kuličky) byla z pěti kalot stanovena střední hloubka poškození. Měřením průměrů mezikruží vybraných kalot lze také stanovit místní tloušťku povlaku.

Při měření tloušťky povlaku se vychází ze střední hodnoty, jelikož tloušťka je měřena v určitém bodě a povlak po povrchu vzorku není rovnoměrný. Pro hodnocení je také důležitá maximální a minimální naměřená hodnota.

- Střední hodnota měření ( $\mu\text{m}$ ) – je součet všech naměřených hodnot dělený počtem měření
- Standardní odchylka ( $\mu\text{m}$ ) – je měření rozptylu naměřených hodnot. Standardní odchylka je vypočtena jako druhá mocnina rozptylu měření.

Pro posouzení odolnosti proti opotřebení byl vybrán takový počet otočení kuličky, při kterém ještě nedošlo k probroušení na základní materiál, jelikož při proniknutí kuličky až k povrchu základního materiálu je další probroušování povlaku ovlivněno i tímto materiálem a došlo by ke zkreslení měření, porovnáním průměrných velikostí kalot.

## 11.6 Měření tvrdosti povlaku a povlakových systémů

Metoda měření tvrdosti je definována jako odpor, který klade povlak proti vnikání zkušebního, přesně definovaného tělesa (indentoru) při předepsaném zatížení. U kovových povlaků malé tloušťky (cca  $100\mu\text{m}$ ) se stanovuje při menších zátěžových silách ( $\text{HV}_{0,1 \text{ max.}}$ ) působících ve směru kolmém k povrchu.

Nanoindentace je jednou z nejpoužívanějších technik zkoumání a charakterizace lokálních mechanických vlastností materiálů. Využívá ostrý diamantový hrot, který provádí indentaci ve směru kolmém k povrchu testovaného materiálu pomocí předem definované síly. Měření probíhá na základě monitorování závislosti zatěžující síly

na hloubce vpichu. Z naměřených hodnot lze získat údaje o tvrdosti materiálu, Youngově modulu pružnosti, nebo o viskoelastických vlastnostech zkoumaného základu. Rozsah sil používaných při nanoindentaci se pohybuje v  $\mu\text{N}$  až  $\text{mN}$  v návaznosti na hloubku indentace, která je v řádu nanometrů.

Tato metoda zkoumání tvrdosti jednotlivých vrstev povlků a dokončujících úprav utěsněním. Byla aplikována vzhledem k velmi malým tloušťkám těchto vrstev, které tímto diskvalifikovaly využití metody měření mikrotvrdosti standardními mikrotvrdoměry. Hodnoty měření uvádí tvrdosti metodou nanoindentace jsou uvedeny v příloze B8.

Základní zkouškou hodnocení adheze je vrypová indentační zkouška (scratch test). Metoda je založena na plynulém zatížení indentoru pohybujícího se rovnoběžně s rozhraním vrstva povlak. Zatížení indentoru je konstantní, nebo se plynule zvyšuje a následně vytváří vryp. Mírou adheze vrstvy je hodnota zatížení, při níž dojde k poškození povlaku. Zkouška je vhodná rovněž pro hodnocení abrazivního opotřebení.

### 11.7 Korozní zkouška v neutrální solné mlze (NSS)

Po zkoušce neutrální solnou mlhou (NSS) popsané v ASTM B117, které metodicky odpovídá ČSN EN ISO 9227, se na povrchu zkoušeného povlaku nesmí objevit, po vymezenou dobu viz tabulka (19 – 23), zplodiny červené Fe koroze, případně bílé Zn korozní zplodiny. Mírná změna barevnosti není důvodem negativního hodnocení.

Zkouškou korozní odolnosti ověřujeme předpoklad, že větší rozsah poškození daný delší kluznou dráhou způsobí větší rozsah místního korozního napadení.

Pro hodnocení byla zvolena metoda NSS zkoušky solnou mlhou dle ČSN ISO 9227, které je vzorek vystaven rozprašování neutrálního roztoku chloridu sodného. Zkouška proběhla v solné komoře typu *S-KB 400 A TR firmy LIEBISCH*.

- Režim zkoušky:
  - teplota  $(35\pm 2)^{\circ}\text{C}$
  - 5%-ní roztok chloridu sodného
  - množství spadu mlhy: 1-2 ml na ploše  $80\text{ cm}^2$
  - pH spadu: 6,5 – 7,2
  - doba expozice max. 1000 hod.
  
- Průběžná kontrola vzorků

Vzorky se kontrolují průběžně každých 48 hodin. Z komory se odsaje solná mlha a zkontroluje hodnota pH pomocí indikátorových papírků a spad mlhy ve válcích, který by měl být (1-2) ml za hodinu a měl by být v obou válcích stejný. Nakonec se před opětovným uzavřením komory vizuálně zkontroluje povrch vzorků a zaznamená průběh koroze.

- Vizuální hodnocení průběhu koroze

V průběhu a po ukončení zkoušky byly vzorky vizuálně hodnoceny metodou, která vychází z normy ČSN EN ISO 10289. Metoda je založena na hodnocení povrchu vzorku s ohledem na velikost zasažené plochy v %.

Normalizována je rovněž metodika hodnocení výsledků zkoušek, např.:

- ČSN 038103 Ochrana proti korozi. Kovové a nekovové anorganické povlaky. Vizuální kontrola vzhledu.
- ČSN EN ISO 10289 Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech - Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám.

Předpisy klasifikují jednotlivé povlaky a stanovují jejich označování a způsoby určování tloušťky povlaku, specifikují požadavky na korozní odolnost a doporučují tepelné zpracování ke snížení vodíkové křehkosti.

Na základě požadavků stanovených předpisy TL153, TL217 a TL244 byla zkouška realizována ve smyslu šetření navýšení hmotnosti vzorků v důsledku vývoje korozních produktů ukotvených na povrchu testovaných povlaků. Podrobný popis zkoušení uvádí norma DIN 50 021, podrobnou klasifikace konverzních povlaků uvádí ČSN ISO 4520. Na základě těchto a souvisejících předpisů se standardně provádí zkoušení za účelem stanovení hmotnostního úbytku obětovaného povlaku, v návaznosti na dobu expozice v korozním prostředí. Odstranění korozních produktů a určení hmotnostních úbytků není pro šetření korozní odolnosti experimentální části žádoucí. Vzhledem ke specifikaci provozního využití povlaků v oblasti systémů bylo nezbytné stanovení množství těchto produktů, které mohou mít za následek omezení, případně poškození funkce systému.

Doba pro hodnocení byla stanovena na 168 hodin do výskytu Zn korozních zplodin a 360 hodin pro případný výskyt Fe koroze základního materiálu pro povrchové úpravy základu Zn a ZnFe, které jsou určeny pro expozici v prostředí korozní zátěže 4. Povrchové úpravy na bázi ZnNi byly testovány v rozsahu 168 – 240 hodin pro stanovení výskytu Zn koroze a 720. 1000 hodin pro Fe korozi základního materiálu. Povlaky zinku legované niklem, dosahují podstatně vyšší korozní odolnosti a jsou navrhovány pro oblasti vysoké korozní zátěže třídy odolnosti 6. Pro podmínky stanovení adekvátních výsledků bylo nezbytné dobu vystavení těchto povlaků korozní zátěži prodloužit.

Po ukončení zkoušky byly vzorky ponořeny v destilované vodě po dobu 10 s, následovalo sušení a vážení. Měření hmotnosti a stanovení nárůstu hmotnosti v důsledku výskytu korozních produktů bylo prováděno ve třech cyklech. Oplach vzorků byl nezbytný pro odstranění produktů solí usazených na povrchu vlivem kondenzace solné mlhy.

## 12. Souhrnná hodnocení výsledků a diskuse

### 12.1.1 Hodnocení vzhledových vlastností

Makroskopické hodnocení povrchu bylo podloženo mikroskopickou dokumentací realizovanou pomocí vybavení Olympus LEXT OLS 3100, laserový skenovací konfokální mikroskop. Dále bylo rozšířeno o metalografické šetření vzhledu konverzních úprav a dokončujících povlaků metodou kolmého řezu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (REM) na mikroskopu typu JEOL JSM – 6490LV.

**Tab. 24** Vizuální hodnocení základního povlaku dle VW 137 50

Zn.vz.	Základní povlak	Kontrola vzhledu
I.	Zn	Povlak stříbřitě lesklý, rovnoměrně vyloučený, bez viditelných známek vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn).
II.	ZnFe	Šedo-stříbrná nerovnoměrná barevnost, bez viditelných známek výskytu povrchových vad a anomálií
III.	ZnNi	Barevnost rovnoměrná šedostříbrná, bez vizuálních vad povlaku, trhlin, nepokovených míst, pórů.
Pozn:	Dokumentace vzhledu příloha B1:	

**Tab. 25** Vizuální hodnocení povlaku s obsahem  $Cr^{VI}$  dle VW 137 50

Zn.vz.	Značení	Kontrola vzhledu
I.A	C650	Povlak žlutý lesklý duhově irizující rovnoměrně vyloučený, bez viditelných známek poškození, necelistvostí a vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn).
I.B	C651	Povlak žlutý rovnoměrné barevnosti vyloučený, bez viditelných známek poškození, necelistvostí a vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn).
II.A	R620	Povlak sytě černý rovnoměrně vyloučený, bez viditelných známek poškození, necelistvostí a vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn).
Pozn.	Dokumentace vzhledu příloha B1:	

**Tab. 26** Vizuální hodnocení Zn povlaku bez obsahu  $Cr^{VI}$  dle VW 137 50

Zn.vz.	Značení	Kontrola vzhledu
I.a	C640	Povlak stříbřitě lesklý, bez viditelných změn barevnosti, vad povlaku (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn)
I.b	C641	Povlak stříbřitě lesklý slabě modravě irizující, bez změn barevnosti, nepokovených míst, vad povlaku (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn)
I.c	C642	Povlak stříbřitě lesklý modravě, zelenavě, červeno – žlutě irizující, bez změn barevnosti, nepokovených míst, vad povlaku (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn)
I.d	C642 + DC	Povlak stříbřitě lesklý bez změn barevnosti, nepokovených míst, vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn)
I.e	C643	Povlak stříbřitě lesklý slabě modravě, zelenavě, červeno – žlutě irizující, bez změn barevnosti, nepokovených míst, vad povlaku (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn)
Pozn.	Dokumentace vzhledu příloha B1:	

**Tab. 27** Vizuální hodnocení slitinových Zn povlaků bez obsahu  $Cr^{VI}$  dle VW 137 50

Zn. vz	Značení	Kontrola vzhledu
-----------	---------	------------------

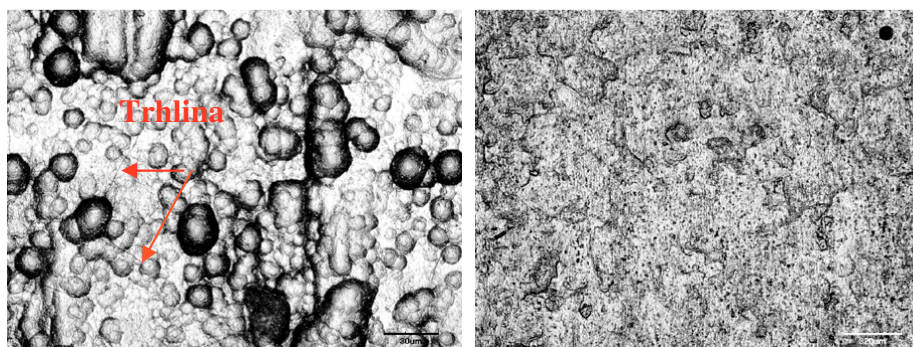


II.a	R302	Povlak sytě černý rovnoměrně vyloučený slabě perleťově irizující, bez vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn).
III.a	R642	Povlak stříbřitě šedý namodrale irizující bez změn barevnosti, nepokovených míst, vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn)
III.b	R643	Povlak stříbřitě šedý transparentní až namodrale irizující bez změn barevnosti, nepokovených míst, vad (pórů, trhlin, puchýřů a vizuálních změn)
III.c	R673	Povlak sytě černý rovnoměrně vyloučený, bez viditelných známek poškození a vad.
Pozn:	Dokumentace vzhledu příloha B1:	

#### Vyhodnocení:

Všechny galvanicky vyloučené povlaky zkušebních vzorků byly vyloučeny v souladu s předpisy VW 137 50. Makroskopická dokumentace vzhledu je uvedena v příloze B1 (tab. 3 – tab. 7). Povlaky byly vyloučeny rovnoměrně a souvisle po celé ploše vzorku. V rámci makroskopického hodnocení, jenž uvádí (tab. 24 – tab. 27), nebyly detekovány vady vzhledu, trhliny, póry, puchýře, případně nepokovená místa. Rozšíření o mikroskopickou dokumentaci vzhledu povrchu jednotlivých úprav v rámci vymezení základní povlak, konverzní a dokončující úprava, uvádí příloha B2 (tab. 8 – tab. 12).

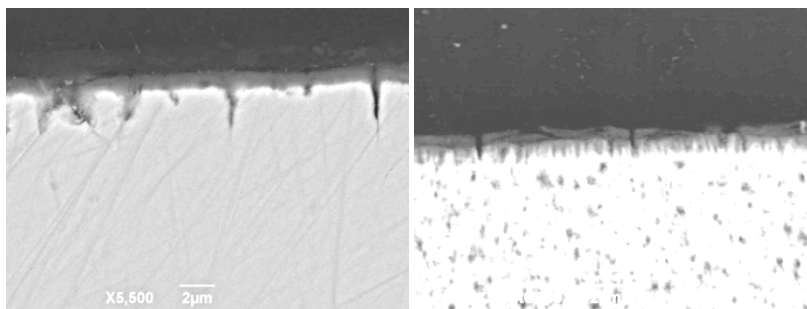
Zde je možné podrobněji hodnotit stav povrchové struktury jednotlivých povlaků v rámci vymezení mikroskopických defektů a ve smyslu vizualizace rozdílnosti povrchové struktury.



**Obr 40** Vlevo: povrch pasivační vrstvy povlaku R642, trhliny, puchýře vpravo: mikrostruktura pasivační vrstvy

Mikroskopické hodnocení vzhledu dokládá rozdílnost charakteru povrchové struktury povlaku v návaznosti na typu elektrolytu a závěrečné úpravě, jak konverzní tak kombinované s úpravou dokončující. Vzhled pasivační vrstvy obr. 40 je tvořen formou kaogulace mikrostruktury utvářené ukotvením pasivece na ZnNi základu. Trhliny jsou však nežádoucím produktem pravděpodobné dehydratace.

Mikroskopické šetření povrchu prokázalo degradaci vrstvy povlaku vzorku II.a (R302). Povrch byl viditelně poškozen síťovým trhlín, které se šířily napříč utěsněním a pasivační vrstvou k základnímu ZnFe povlaku. Další z povlaků, který vykazoval podobné známky degradace byl povlak vzorku III.c (R673). Na základě dokumentace kolmého řezu je zřejmé, že trhlínkovitost povrchu pasivační vrstvy je v tomto případě potlačena následným utěsněním a nedochází k dalšímu šíření směrem k základnímu ZnNi povlaku ani k povrchu tohoto vzorku, je zřejmé, že k trhlínkovitosti povrchu je náchylná pasivace. Jednalo se pravděpodobně o způsob ukotvení pasivace na povrchu základního povlaku ve formě viskoelastických řetězců. Naopak nejlépe se z mikroskopického hlediska jevil povlak vzorku I.c (C642) – základní Zn povlak silnovrstvě pasivovaný.



**Obr. 41** Vlevo: trhliny pasivace a utěsnění povlaku R673, vlevo: praskání, trhliny, ztráta přilnavosti povlaku R302 (M 3,500:1)

### 12.1.2 Stanovení tloušťky povlaků

Pro následující zkoušky, měření tloušťky, opotřebení, korozní odolnosti a měření tvrdosti jednotlivých povlaků, byly použity skupiny vzorků uvedených zástupců, které vyhověly vizuální kontrole a nedestruktivní kontrole tloušťky. Vzorky vyhověly, po stránce makroskopické, mikroskopické kontroly vzhledu a přilnavosti povlaku. Navazující šetření byla realizována v návaznosti na měření drsnosti povlaků v součinnosti s předpokládaným a skutečným vlivem na tribologické vlastnosti

jednotlivých vrstev a související ztrátou korozní odolnosti. Kontrolní měření tloušťky metodou „Kulotesr“ slouží k doložení přesnosti měření této metody s ohledem a nastavení zkušebních parametrů, počtu otáček. Dokumentace měření a naměřené hodnoty u hodnoty tloušťky jsou uvedeny v příloze B3.

#### Vyhodnocení:

Tloušťky základních povlaků nebyly u žádného vzorku podkročeny. Měření konverzních a dokončujících úprav prokázalo několikanásobné překročení předpokládané tloušťky těchto povlaků. S ohledem na korozní odolnost je toto zjištění pozitivní nicméně lze předpokládat, že může vést k překročení tolerancí rozměrů ztrátě hybnosti pohyblivých systému nebo ztrátě pevnosti spojů. V případě nýtování má větší tloušťka povlaku vliv na nastavení nýtování, což se projeví při kontrole velikosti nýtované části čepu. V případě nízkých tribologických vlastností povlaku a vysoké tvrdosti může docházet k praskání, ztrátě přilnavosti a snížení korozní odolnosti v mechanicky namáhané oblasti, která byla takto předimenzována na úkor tloušťky základního povlaku.

Rizikovými jsou v tomto případě povlaky Zn a ZnFe základu, kdy s ohledem na hospodárnost výroby je žádoucí vylučovat povlaky na úrovni dolní hranice předepsané tloušťky (15 – 35)  $\mu\text{m}$  u Zn povlaku, (8 – 25)  $\mu\text{m}$  u ZnFe povlaku. V případě součinnosti nízkých tribologických vlastností povlaku, nízké cca 15  $\mu\text{m}$  tloušťce povlaku, ztrátě schopnosti regenerace vzhledem k eliminaci  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  u pasivačních vrstev a mechanického poškození lze předpokládat ztrátu korozní odolnosti. Na základě dosavadních šetření je můžeme toto snížení korozní odolnosti předpokládat u povlaku R302, který je na dolní hranici tloušťky a vykazuje známky degradace povrchu ve formě síťové trhlin

Tab. Naměřených hodnot tloušťky povlaků

Zn. vz.	Značení VW 137 50	Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]		
		základní povlak	konverzní úprava	dokončující úprava
I.	Zn	22 – 23	---	---
II.	ZnFe	12 – 14	---	---
III.	ZnNi	19 – 22	---	---
I.A	C650	20 – 22	1,7 – 2,5	---

I.B	C651	18 – 19	0,5 – 0,8	7 – 8
II.A	R620	16 – 18	5 – 6	5 – 7
I.a	C640	19 – 20	0,5 – 0,8	---
I.b	C641	27 – 28	0,5 – 0,8	3 – 4
I.c	C642	15 – 16	0,5 – 0,8	---
I.d	C642+DC	16 – 17	1,9 – 2	19,5 – 25
I.e	C643	17 – 19	5,5 – 6,5	5,7 – 6,3
II.a	R302	16 – 18	5 – 6	5 – 6,5
III.a	R642	16 - 17	8 - 11	---
III.b	R643	16 - 17	0,7 - 2	3 – 4
III.c	R673	12 - 14	0,8 – 1,8	3 – 5

### 12.1.3 Specifikace drsnosti povlaků

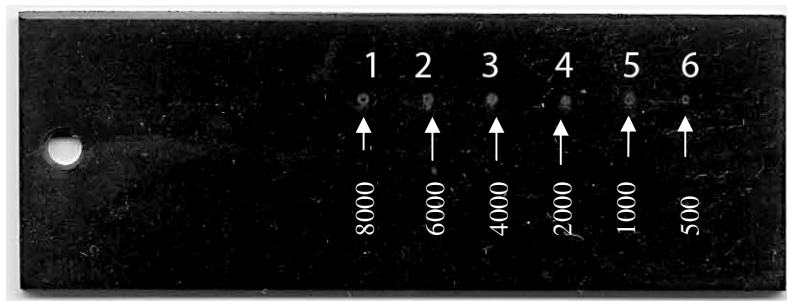
Hodnocení drsnosti povlaků uvádí příloha B5. Pro srovnání jsou zde uvedeny 3D modely drsnosti povrchu, přičemž je zřejmé, že povlak ZnFe již vykazuje známky korozního napadení. Z přílohy B5 (tab. 34 – tab. 35) vyplývá, že nejlepší vyrovnávací schopnost a nejnižší drsnosti dosahoval základní Zn povlak. V případě aplikace konverzní úpravy došlo k navýšení drsnosti u všech povlaků. Dokončující úprava (pečetění) pak působí jako vyrovnávací složka a drsnost nepatrně snižuje a to i v případě anorganické křemičitanové báze. Největší vyrovnávací schopnosti dosahoval povlak C642+DC. Utěsnění je v tomto případě charakteru organického, nanášení neproběhlo závěsově, ale hromadným způsobem a tloušťka vrstvy byla značná. Nejvyšší drsnost povrchu byla naměřena u povlaku R643,  $R_a = 1,12$  oproti  $R_a = 0,9$  základu došlo k navýšení.

Další zkouška opotřebení „Kulotestr“ prokáže, jakým způsobem ovlivní parametry drsnosti odolnost proti opotřebení a jaký je tribologický charakter jednotlivých vrstev.

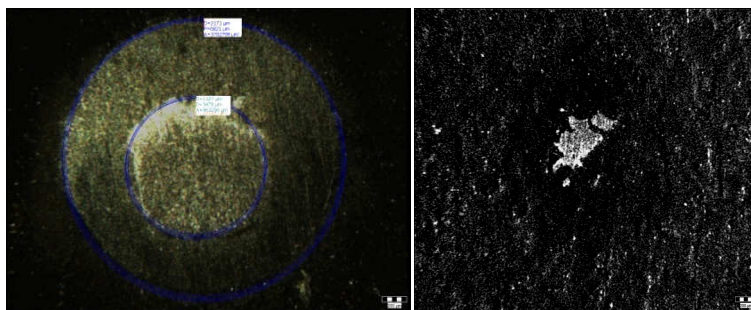
### 12.1.4 Hodnocení adhezivního opotřebení

Posouzení adhezivního opotřebení povrchu vzorků bylo založeno na principu odvalování ocelová kuličky průměru 30 mm. Odvalováním kuličky ustavené k povrchu vzorku bylo aplikováno v pěti cyklech stejného počtu prvotního návrhu otáček,

směrodatného pro optimalizaci počtu otáček pro jednotlivé povlaky. Vlastní váha kuličky a velikost kluzného tření ve styčném bodě s povlakem zanechalo na povrchu stopy obr. 42, které byly následně dokumentovány pomocí světelné mikroskopie.



**Obr. 42** Vzorek II.a R302, kaloty, v místě 1(8000) – 6(500)otáček



**Obr 43** Vpravo: kalota realizovaného měření, vlevo: kalota nedostatečně nastaveného počtu otáček nevhodná pro měření (M 20:1)

Tvar stopy přiřazené k testovacímu počtu otáček je určující pro správné stanovení dostatečného počtu otáček v závislosti na nezbytné době vystavení povlaku kluznému tření, jeho následnému adheznímu opotřebení na dostatečné úrovni poškození povlaku nezbytnému pro měření. Na obr. 43 vlevo je stopa povlaku vhodného tvaru pro měření.

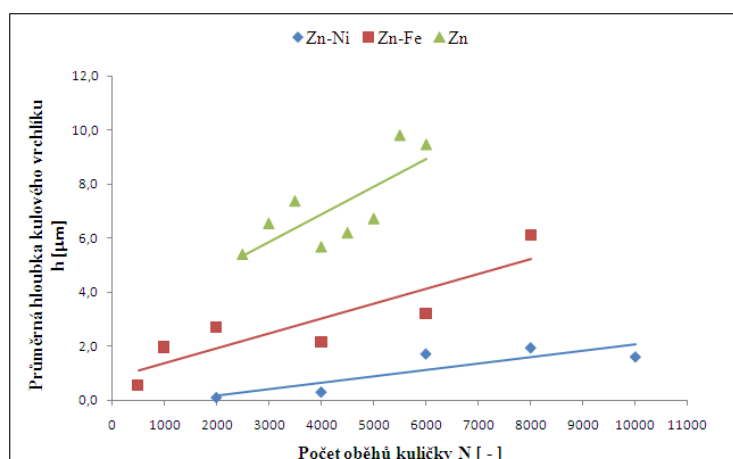
Mezikruží umožňuje aplikaci výpočtu pro měření tloušťky povlaků. Vpravo je stopa, která vznikla při nedostatečném nastavení počtu otáček a pro měření nemá vypovídající hodnotu. Dokumentace stop realizovaného experimentu, tabulky naměřených hodnot a výpočtů hloubky opotřebení v závislosti na počtu otáček uvádí příloha B4.

Kaloty vhodné pro stanovení středního průměru kulového vrchlíku a průměrné hloubka kulového vrchlíku se jevily v rozsahu 8000 – 2000 otáček jako nejstabilnější. Nastavení počtu běhů kuličky v tomto rozmezí bylo dostačující pro srovnání případných nerovností, mikrostruktury povrchu obr. 40, a vytvoření rovnoměrné stopy, která byla následně pomocí světelného mikroskopu Neophot 21 dokumentována. Měření proběhlo pomocí iluminátoru malých zvětšení s využitím světlého pole a počítačové podpory Quick Photo Industrial 2.2. Neophot 21 umožňuje optické hodnocení hloubku poškození, které

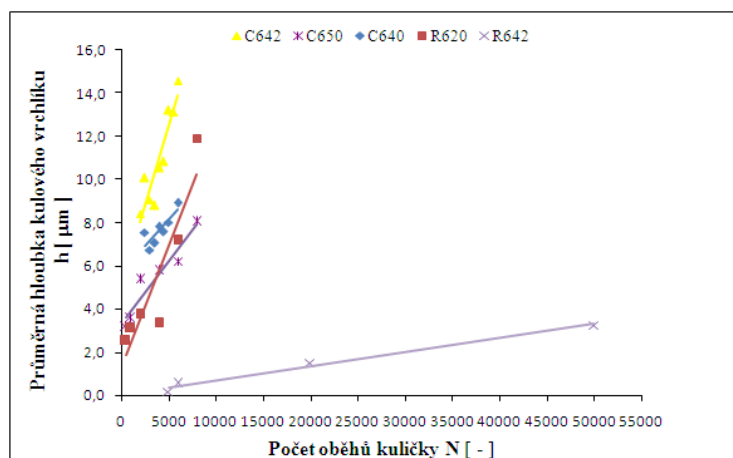
bylo informativně použito pro kontrolu správnosti nastavení počtu oběhů kuličky. Povlaky na ZnNi základu prokázaly vysokou úroveň tribologických vlastností. Optimalizace otáček byla obtížná, hodnoty otáček přesahujících 200 000 nebyly zárukou měřitelných stop a naopak některé oblasti dosahovaly měřitelných hodnot při 8000 otáčkách.

Srovnávací měření tloušťky, metodou „Kulotestr,“ konverzního povlaku u vzorku I.e (C643), umožňuje separaci tloušťky pasivační vrstvy a dokončující úpravy obtížně, nicméně výsledky výpočtu tloušťky povlaků dosáhly srovnatelných hodnot s mikroskopickou metodou měření tloušťky. Příloha B3 (tab. 16) uvádí tloušťku utěsnění v rozsahu (5,7 – 6,3)  $\mu\text{m}$ . Výsledný parametr uvedeno v příloze B4: (tab. 29 – tab. 30) uvádí tloušťku utěsnění v rozsahu (5,96 – 6,8)  $\mu\text{m}$ .

Výsledné shrnutí odolnosti proti adheznímu opotřebení na základě hloubky kulového vrchlíku a stanoveném počtu otáček, uvedeno v příloze B4, byla pro přehlednost zpracována v grafická znázornění aproximace, uvádí (obr. 44 – obr. 46).

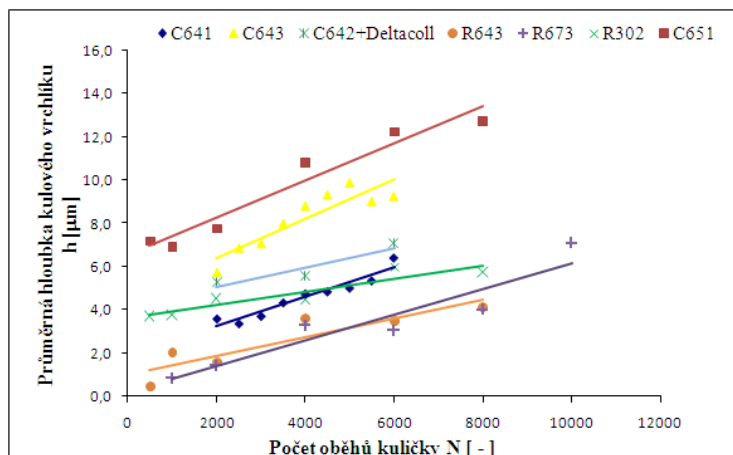


**Obr. 44** Aproximace průměrných hodnot měření hloubky opotřebení základních povlaků



**Obr 45** Aproximace průměrných hodnot měření hloubky opotřebení konverzních úprav





**Obr. 46** Aproximace průměrných hodnot měření hloubky opotřebení konverzních úprav

Koeficienty determinace, hodnocení kvality experimentu, který se pohyboval převážně v rozmezí  $R^2 = (0,8 - 0,9)$  vypovídá o vysoké přesnosti metody měření.

Srovnání základních povlaků obr. 44 odpovídá základním fyzikálně - mechanickým vlastnostem vyloučených povlaků a splňuje očekávané předpoklady. Zásadní je výsledné shrnutí (obr. 45 – obr. 46) identifikující tribologické vazby konverzních a dokončujících úprav. Ze souhrnného srovnání konverzních úprav vyplývá, že adheznímu opotřebení nejlépe odolával povlak R642, čemuž napovídá také jeho povrchová mikrostruktura postrádající ostrohranné elementy. Překvapivě nejhorší odolnost byla prokázána u povlaku C642, silnovrstvá pasivace. Povlaky R620 a C650 dosahovaly srovnatelných výsledků v oblasti nastaven 4000 otáček. Strmý nárůst opotřebení povlaku R620 byl pravděpodobně způsoben praskáním a ztrátou přilnavosti pasivace a jejím následným vydrolením, které posléze působilo jako brusný element. Tento předpoklad lze doložit srovnáním hloubky opotřebení základního ZnFe povlaku v oblasti 6000 otáček byla hloubka opotřebení základního povlaku o polovinu nižší. Tenkovrstvá pasivace povlaku C640 má prokazatelné tribologické vlastnosti zvyšuje odolnost Zn povlaku a úbytky tloušťky byly s rostoucím počtem otáček rovnoměrné.

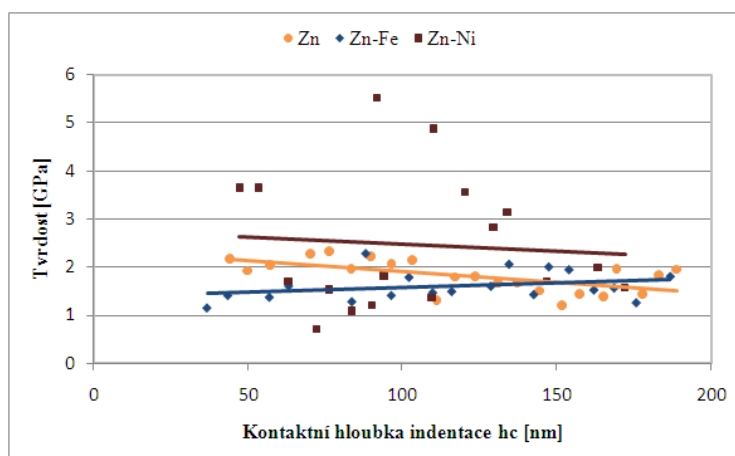
Hodnocení odolnost dokončující úpravy je navazujícího charakteru, nejhůře dopadla povrchová úprava C651, utěsnění AQUAREZ tribologické vlastnosti ještě zhoršuje. Anorganické utěsnění silnovrstvé pasivace povlaku C643 také není velkým přínosem, více méně schopnost povlaku odolávat opotřebení neovlivní. Nejlépe odolávaly opotřebení dokončující úpravy ZnNi základu, který zřejmě během nanášení difunduje do dokončujících úprav, tomu napovídá také povrchová struktura povlaku R642 a jeho následná varianta s dokončující úpravou transparentní R643, černou R673. Povlaky C641 a R302 dosahovaly srovnatelných výsledků s povlakem C642+DC, který je utěsněn



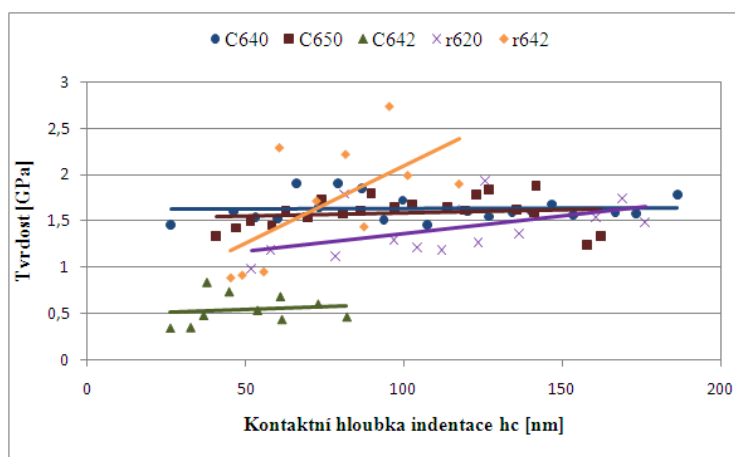
organickým povlakem, který viditelně zvýšil tribologické vlastnosti nejhůře hodnocené silnovrstvé pasivace. Souhrnné znázornění obr. 45 - obr. 46 dokládá vyrovnávací schopnost dokončující úpravy pozvolným nárůstem aproximačních přímek. Rovnoměrnější nárůst úbytků tloušťky svědčí o tribologické funkci utěsnění Zn povlaků.

### 12.1.5 Měření tvrdosti - nanoindentace

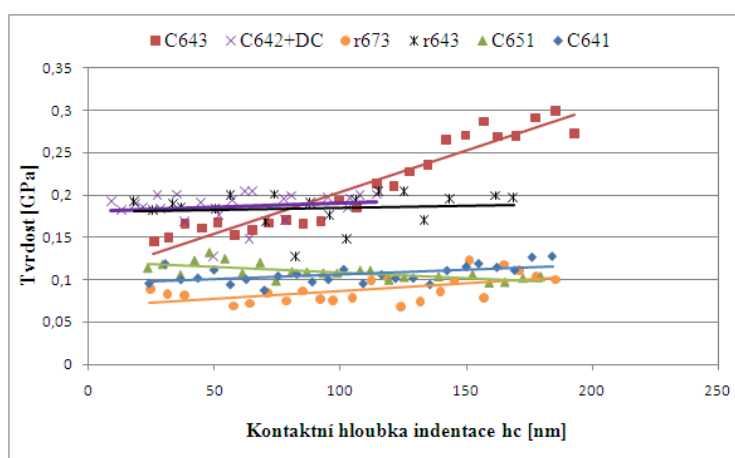
Výsledky měření tvrdosti metodou nanoindentace jsou graficky znázorněny v souhrnných obr. 47 – obr. 50. Koeficienty determinace, hodnocení kvality experimentu, který byl na úrovni  $R^2 = 0,2$  vypovídá o nízké přesnosti metody měření kolem 20 %. Tato metoda je vzhledem ke své orientaci měření v nm rozměrech, ovlivněna značným množstvím faktorů. Prachové částice, trhliny, póry a heterogenity povlaků způsobené znečištěním těžkými kovy a procesními nečistotami úroveň míry vypovídající hodnoty zkreslují. O zkreslených informacích vypovídá již samotný souhrn šetření základu obr. 47, kde základní povlak Zn dosahoval vyšších hodnot tvrdosti než legovaný povlak ZnFe.



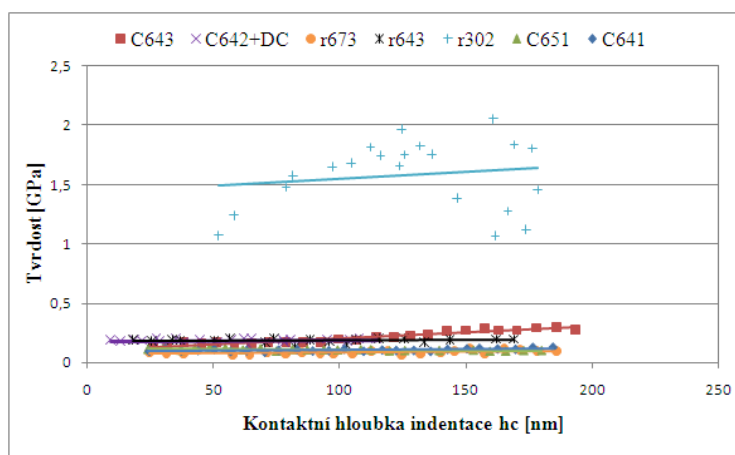
**Obr 47** Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti základních povlaků



Obr 48 Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti konverzních úprav



Obr 49 Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti dokončujících úprav



Obr 50 Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti dokončujících úprav

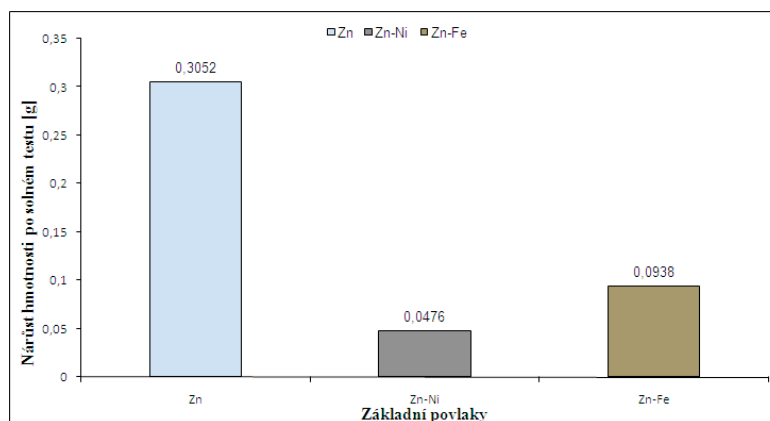
Výsledná hodnocení konverzních opět navazují na výsledky šetření předchozí zkoušky opotřebení. Nemenší tvrdosti dosahoval povlak C642, silnovrstvá pasivace. Nejvyšší

tvrdosti, i když se značným rozptylem naměřených hodnot dosahoval povlak R642. Povlaky C650, chromát na bázi  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  a C640, tenkovrstvá pasivace bez obsahu  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dosahovaly srovnatelných výsledků. Chromátová úprava povlaku R620 měla hodnoty tvrdosti nižší, než pasivační vrstva.

Hodnocení dokončujících úprav je zásadní ve smyslu porovnání s povlakem R302, který značně překračoval úroveň tvrdosti všech dokončujících úprav a dosahoval srovnatelných hodnot konverzních úprav. Překvapivě nejmenší tvrdost byla naměřena u povlaku R673. Povlaky C651 a C641 opět dosahovaly téměř shodných výsledků. Vyšší tvrdost byla naměřena u povlaku R642 a překvapivě u povlaku C642+DC. Povlak C6421DC však vykazoval značné známky elasticity a tím byly výsledky zkresleny.

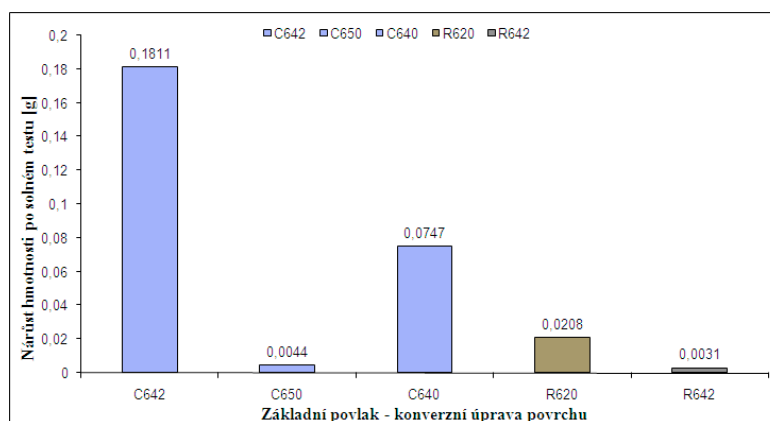
### 12.1.6 Hodnocení korozní odolnosti

Podrobné hodnocení korozní odolnosti v návaznosti na míru poškození povlaku uvádí příloha B6. Související dokumentace hodnocení narůstající hmotnosti vlivem vývoje korozních produktů v důsledku aplikace korozní zkoušky NSS dle ČSN EN ISO 9227 uvádí příloha B7. Souhrnné znázornění výsledků šetření uvedených příloh dokládá grafické znázornění obr. 51 – obr. 53.



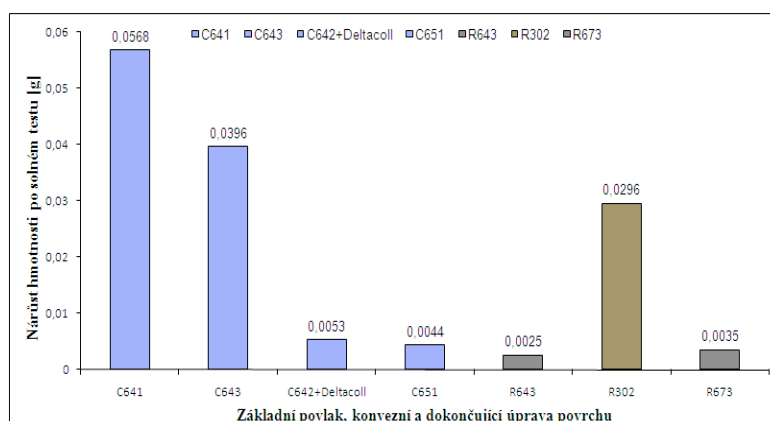
**Obr. 51** Objemové hmotnosti korozních produktů základních povlaků

Na základě obr. 51 můžeme určit rozdíl korozní odolnosti základního Zn povlaku a slitinových povlaků. Slitinový povlak ZnFe dosahuje 3x vyšších hodnot korozní odolnosti a povlak ZnNi hodnot až 7x vyšších.



**Obr. 52** Objemové hmotnosti korozních produktů základních povlaků a konverzních úprav

Do jaké míry pak zvyšuje korozní odolnost povlaků aplikace konverzní úpravy je zřejmé z obr. 52. Nejhorších výsledků opět dosahoval vzorek C642, aplikace silnovrstvé pasivace zvýšila korozní odolnost Zn povlaku na dvojnásobek, ale ve srovnání s ostatními úpravami se jeví toto opatření jako minimální. Povlak C640, tenkovrstvá pasivace dosáhla překvapivě dobrých výsledků nicméně povlak C650, chromátováno  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , který byl místy poškozen do hloubky 6 – 8  $\mu\text{m}$  dosahuje hodnot legovaných ZnNi povlaků, které v případě slitiny ZnFe značně překračuje. Bylo tak potvrzeno prioritní postavení povlaku C650 v oblasti povrchových úprav a jeho nenahraditelná schopnost regenerace (samohojivost), které zatím povlaky nahrazující toxický chromát nedosáhly.



**Obr. 53** Objemové hmotnosti korozních produktů základních povlaků a konverzních a dokončujících úprav

Dokončující úpravy již korozní odolnost významně nezvýšily obr. 53, jejich funkce je na základě předchozích šetření převážně vyrovnávací a to převážně ve smyslu dekorativním, sjednocení barevnosti, než tribologické.

Celkově lze hodnocení uzavřít preferencí povlaků C640, C641 jako vhodné alternativy náhrady povlaků C650, C651. Oblast korozní odolnosti pasivačních vrstev těchto povlaků nedosahuje kvalitativní úrovně chromátu. Hodnocení povlaku C642, silnovrstvě pasivováno, je překvapivě nízké a to napříč celou anabází testování a není v souladu s předpoklady hodnocení a preferencemi praxe.

Pozitivní vliv dokončujících úprav se jeví jako významný v oblasti mechanického poškození vlivem manipulace a exportu více než jako korozně ochranný.

### 13. Závěr

Disertační práce se zabývá studiem mechanických a korozních vlastností katodicky vylučovaných povlaků zinku, jeho slitin, konverzních a dokončujících úprav.

Studium konverzních úprav se dělí na oblast procesní eliminace povlaků toxického chromátu a specifického využití pasivací ve smyslu alternativní náhrady chromátových povlaků s přímou vazbou na volbu vhodných kombinací systémů následných dokončujících úprav.

Teoretická část je zaměřena na sledování současných a vývojových trendů povrchových úprav v automobilovém průmyslu s orientací na tenkovrstvé povlaky cca 35  $\mu\text{m}$  dekorativních a korozně ochranných vlastností, které jsou převážně exponovány do oblasti čtvrtého stupně korozní agresivity dle ISO 2081. Značná pozornost je věnována charakteristice a technologickým vlivům galvanického procesu v návaznosti na související elektrochemické děje a následné interakce.

Praktická část testuje korozně ochranné a mechanické vlastnosti třech skupin základních povlaků I. - Zn, II. - ZnFe, III. - ZnNi, jejich následných dokončujících úprav a to jak ve smyslu systémových celků, základní povlak – konverzní úprava – dokončující úprava, tak také jednotlivě.

Povlaky na bázi toxického  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , byly pro experimentální šetření zastoupeny 3 typy povrchové úpravy specifikované dle normy VW 137 50:

1. I.A (C650) - základní Zn povlak (15 – 35)  $\mu\text{m}$  – chromát, korozní odolnost 96 hod. do Zn koroze, 360 hod. do Fe koroze základního materiálu korozní zkoušky NSS dle ČSN ISO 9227.

2. I.B (C651) - základní Zn povlak (15 – 35)  $\mu\text{m}$  chromát + utěsnění, korozní odolnost 96 hod. do Zn koroze, 360 hod. do Fe koroze základního materiálu korozní zkoušky NSS dle ČSN ISO 9227.
3. II.A (R620) - základní ZnFe povlak (8 – 25)  $\mu\text{m}$ , černý chromát, korozní odolnost 168 hod. do Zn koroze, 360 hod. do Fe koroze základního materiálu korozní zkoušky NSS dle ČSN ISO 9227.

Varianty náhrad povrchové úpravy byly zastoupeny sadou 9 typů povlaků stanovených na základě praktických požadavků specifických vlastností daných normativním předpisem VW 137 50. Konverzní úprava je na ekologicky akceptovatelné bázi  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , chrom v oxidačním stupni III., chromátové povlaky jsou nahrazeny pasivacemi. Podrobnější specifikace návrhu náhrad povrchové úpravy, parametry korozní odolnosti a tloušťky povlaků uvádí předpis TL154, TL217, TL244.

1. I.a (C640), I.b (C641), I.c. (C642), I.d (C642+Deltacoll), I.e (C643), základní Zn povlak (15 – 35)  $\mu\text{m}$  – parametry konverzní a dokončující úpravy dle předpisu TL217
2. II.a (R302), základní ZnFe povlak (8 – 25)  $\mu\text{m}$ , černá pasivace, dle TL154
3. III.a (R642), III.b (R643), III.c (R673), základní ZnNi povlak (8 – 25)  $\mu\text{m}$ , parametry konverzní a dokončující úpravy dle TL244.

Cílem experimentální části disertační práce bylo stanovení vhodných alternativ náhrad srovnatelných mechanických vlastností, zaměřených na zkoumání tvrdosti jednotlivých povlaků, odolnost proti opotřebení, korozní odolnosti s ohledem na zachování vzhledových a funkčních charakteristik povlaků. Povrchové úpravy dosahující adekvátních výsledků vhodných alternací stanovených na základě podrobného hodnocení realizovaných experimentálních zkoušek a v příslušné kapitole podrobně diskutovaných souhrnných výsledků budou následně blíže specifikovány.

- Makroskopickému hodnocení povrchu vyhověly všechny alternativy povrchových úprav ve stanoveném měřítku požadavků kladených na vzhledové vlastnosti povlaků.
- Mikroskopickému šetření povrchu nevyhověl vzorek II.a (R302). Povlak vykazoval známky degradace ve formě síťové trhlin. Naopak nejlépe se z mikroskopického

hlediska jevil povlak vzorku I.c (C642) – základní Zn povlak silnovrstvě pasivovaný.

- Kontrola přilnavosti u všech povlaků neprokázala žádné vady ani ztrátu přilnavosti.
- Předepsané tloušťky základních povlaků I., II., III., byly dodrženy. V případě konverzních a dokončujících úprav byly předpokládané tloušťky převážně překročeny. Překročením tolerancí rozměrů může dojít ke ztrátě hybnosti u pohyblivých spojů a montážních řetězců, případně ke ztrátě pevnosti spojení.
- Nejlepší vyrovnávací schopnost v návaznosti na měření drsnosti povrchu a grafická znázornění byla stanovena u základního povlaku I. Pasivační vrstvy zvyšují hodnoty drsnosti a následné utěsnění jako dokončující úprava drsnost nepatrně snižuje. Největší navýšení drsnosti bylo stanoveno u povlaku III.a (R672), hodnota měření  $R_a=1,12[\mu\text{m}]$  překročila hodnotu měření základu  $R_a=0,9[\mu\text{m}]$ . Téměř totožné hodnoty byly naměřeny u povlaků, I.A (C650), I.a (C640) a rovněž u dvojice I.B (C651), I.b (C641).
- Odolnost povlaků proti opotřebení byla nejpráhledněji hodnocena v oblasti adhezivní zátěže povlaků, 6000 otáček, zkušebního tělíska (kuličky). Povlak I.c (C642) odolával adhezi nejhůře, hloubka kaloty  $h$  dosáhla hodnoty  $14,5\mu\text{m}$  až do poškození základního povlaku. Povlaky III. skupiny při 6000 otáčkách dochází k částečnému probrus vrstvy pasivační u povlaku III.a (R642) a utěsnění u povlaku III.b (R643), III.c (R673), až při nastavení hodnoty 50 000 otáček se dostáváme na úroveň adhezivního poškození srovnatelnou s povlaky I. a II. skupiny. Ze skupiny I. odolával opotřebení nejlépe povlak I.A (C650) a I.b (C641), hloubka  $h$  byla na shodné úrovni s povlakem II.a (R302).
- Hodnoty měření tvrdosti jednotlivých vrstev metodou nanoindentace, ukazují, že v oblasti dokončujících úprav dosahuje nejvyšší tvrdosti utěsnění povlaku II.a (R302), které je na srovnatelné úrovni s vyšší hodnot tvrdosti konverzních úprav. V oblasti konverzních úprav dosahuje nejvyšších hodnot tvrdosti pasivace vzorku III.a (R642) a nejhůře je na tom silnovrstvá pasivace vzorku I.c. (C642). Nejvíce se svými hodnotami blíží vzorky I.A (C650) a I.a (C640) a I.B (C651), I.b (C641).
- Kombinovaná zkouška odolnosti proti opotřebení a korozní odolnosti vypovídá o případné schopnosti regenerace povlaků. Povlaky skupiny III. byly po ukončení zkoušky bez významných známek korozního napadení a to na téměř shodné úrovni s povlaky I.A, I.B, II.A. Vzhledem k poškození povlaku I.B (C651) do hloubky



12,3  $\mu\text{m}$  a stále výborné korozní odolnosti, nelze schopnost regenerace chromátu zpochybnit. Výše hmotnosti korozních produktů a schopnost odolávat korozní zátěži zrychlenému testu NSS dle ČSN ISO 9227 je u povlaků I.A (C650), I.B (C651) srovnatelná s povlaky III. skupiny.

Dosažené výsledky a jejich kombinace ukazují, že nejvhodnější alternativou náhrady povlaků I.A (C650), I.B (C651) budou povlaky I.a (C640) a I.b (C641). Návrh náhrady je úspornou variantou jak hlediska ekologického tak rovněž hospodárnosti. Vzhledem k tomu, že se jedná o povlek pasivace transparentní nanášené za studena. Nižší korozní odolnost těchto povlaků I.a (C640) 168 hod. do Fe koroze základního materiálu a v případě povlaku I.b (C641) je vyvážena tribologickými vlastnostmi. V rámci současných šetření nelze stanovit vhodnou alternativu náhrady pro povlak II.A (R620).

### **Conclusion – závěr disertační práce**

Dissertation thesis deals with the study of the mechanical and corrosion properties of cathodic secreted coatings zinc, alloys, conversion and finishing treatments.

Study of conversion modification area is divided into the process of elimination coatings of toxic chromate and passivation specific use within the meaning of alternative replacement chromate coatings with a direct link to select suitable combinations of systems subsequent finishing treatments.

The theoretical part is concentrated on monitoring current trends and finishes in the automotive industry, with a focus on thin-film coatings about 35  $\mu\text{m}$  decorative and corrosion protective properties, which are mainly exposed to the fourth degree of corrosivity according to ISO 2081. Considerable attention is devoted to the characterization and technological influences galvanic process in relation to the related electrochemical action and subsequent interactions.

Practical part tests corrosion protection and mechanical characteristics three groups of basic coatings I. - Zn II. - ZnFe, III. - ZnNi, their subsequent finishing modification both as defined of system units, base coating - conversion coating - finishing modification, as well as individually.

Based coatings toxic  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  were for experimental investigation represented by 3 types of surface treatment specified according to the standard VW 137 50:

1. IA (C650) - basic Zn coating (15-35)  $\mu\text{m}$  - chromate, corrosion resistance 96hours in zinc corrosion, 360hours in Fe corrosion of the base material corrosion tests according to ČSN ISO SAC 9227
2. IB (C651) - basic Zn coating (15-35)  $\mu\text{m}$  chromate sealing, corrosion resistance 96hours to corrosion of Zn, Fe 360 hours to corrosion of the base material corrosion tests according to ČSN ISO 9227
3. II.A (R620) - basic ZnFe coating (8-25)  $\mu\text{m}$ , black chromate, corrosion resistance of 168hours in Zn corrosion, 360hours in Fe corrosion of the base material corrosion tests according to ČSN ISO 9227

Variants replacements coating were represented by a set of 9 types of coatings provided on the basis of the practical requirements of the specific properties of the normative prescription VW 137 50. Conversion modification is based on environmentally acceptable  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , chromium oxidation state III., chromate coatings are replaced passivation. Detailed design specifications refund finish, corrosion resistance parameters and thickness of coatings provides prescription TL154, TL217, TL244.

1. I.A (C640), I.B. (C641), I.C. (C642), Id (C642 + DELTACOLL), Ie (C643), basic Zn coating (15-35)  $\mu\text{m}$  - conversion parameters and finishing modifications as prescribed TL217
2. II.a (R302), basic ZnFe coating (8-25)  $\mu\text{m}$ , black passivation, according to TL154
3. III.a (R642), III.b (R643), III.C (R673), basic ZnNi coating (8-25)  $\mu\text{m}$ , conversion parameters and finishing adjustments according TL244.

The experimental part of this thesis was to determine appropriate compensation alternatives comparable mechanical properties, aimed at exploring the hardness of coatings, wear resistance, corrosion resistance, with a view to maintaining visual and functional characteristics of the coatings. Finishes achieving adequate results suitable alternations determined on the basis of a detailed assessment of experimental tests of realized and discussed in detail the relevant chapter summary results will then be further specified.

- Macroscopic evaluation of the surface satisfy all alternatives finishes the specified scale the requirements imposed on the visual characteristics of the coatings.
- Surface microscopic investigation failed sample II.a (R302). The coating showed signs of degradation in the form, network of cracks. On the contrary, most of the microscopic point of view seemed coating sample Ic (C642) - basic Zn coating thick layer passivated.

- Check the adhesion of all coatings did not show any defects or loss of adhesion.
- Prescribed basic coating thickness I., II., III. Were observed. In the case of conversion and finishing modifications were largely exceeded the expected thickness. Exceeding the dimensional tolerances may lose momentum for moving lines and assembly chains, or loss of bond strength.
- The best buffer capacity in relation to the measurement of surface roughness and graphical representations were assessed in basic first passivation layer coating roughness increases and subsequent seals as finishing treatment roughness slightly decreases. The largest increase in roughness was determined by coating III.a (R672), the measured value  $R_a = 1.12$  [micron] exceeds the value of the measurement base  $R_a = 0.9$  [micron]. Almost identical values were measured for coatings, IA (C650), Ia (C640) and also a pair I.B. (C651), I.B. (C641).
- Wear resistance of coatings was evaluated in the most transparently adhesive coating load, 6000 rpm, test bodies (balls). Coating Ic (C642) resist adhesion worst, depth calotte h reached  $14.5 \mu\text{m}$  to damage the basic coating. Coatings III. group at 6000rpm there is a partial abrasion passivation layer at the coating III.a (R642) for coating and sealing III.b (R643), III.C (R673) until the setting is 50 000 rpm to get to a level adhesive damage comparable with coatings I and II. group. Of the group I resisted the wear coating preferably IA (C650) and Ib (C641), depth h was at the same level with the coating II.a (R302).
- Hardness values of individual layers by nanoindentation, show that in the finishing editing a top hardness seal coating II.a (R302), which is comparable with the amount of hardness values of conversion adjustments. In the conversion adjustment reached its highest values hardness passivation sample III.a (R642) and the worst is that thick passivation sample Ic (C642). Most with values approaching samples IA (C650) and Ia (C640) and IB (C651), I.B (C641).
- Combined examination wear resistance and corrosion resistance indicates the potential regenerative capacity of coatings. Coatings Group III. after the test were no significant signs of corrosion on almost the same level as coatings IA, IB, II.A. Due to damage the coating IB (C651) to a depth of  $12.3 \mu\text{m}$  still excellent corrosion resistance, ability to regenerate chromate can not be questioned. The amount of mass of corrosion products and the ability to resist corrosion stress accelerated test SAC according to ISO 9227 is for coatings IA (C650), I.B (C651) was comparable to coatings III. group.

Achievements and combinations show that the best alternative replacement coatings IA (C650), IB (C651) are coatings Ia (C640) and Ib (C641). Compensation proposal is economical option as well as the ecological efficiency. Given that it is a coated transparent passivation coatings for cold. Lower corrosion resistance of these coatings Ia (C640) 168 pm to Fe corrosion of the base material and coating case Ib (C641) is balanced by the tribological properties. In the present investigations can not determine a suitable alternative replacement for the coating II.A (R620).

### Vědecký přínos.

Hlavní přínos disertační práce spočívá v aplikaci dosažených výsledků ve firmách zabývajících se galvanickým vylučováním kovů. Výsledná šetření povlaků jsou kontrolním parametrem aktuálního nastavení výrobních procesů provozovatelů testovaných úprav a slouží jako podklad pro referenční vzorování současného nastavení technologie v návaznosti na výslednou kvalitativní úroveň povlaků.

Anabáze stanovení vhodného návrhu náhrad toxických povlaků na bázi  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  vytváří databázi hodnot fyzikálně - mechanických vlastností základních Zn a slitinových ZnFe, ZnNi povlaků, jejich následných konverzních a dokončujících úprav, která usnadní volbu vhodné alternativy náhrady povlaků již exponovaných strojírenských součástí, případně ovlivní jejich volbu v oblasti prvotního konstrukčního návrhu předpokládané prototypové výroby.

V rámci dalšího výzkumu by bylo vhodné orientovat směr vývoje transparentních konverzních úprav na úroveň možností aplikace suspenzí (koloidních roztoků) nanorozměrových částic pasivačních povlaků, které by zvyšovaly tribologické vlastnosti pasivačních vrstev.

Zkoumané alternativy černé konverzní úpravy, nemají v současné době vhodného zástupce náhrady chromátových povlaků. Otevírají se tak široké možnosti alternativních směrů vývoje povrchových úprav rozšířené například o oblast kataforetického lakování.

Explicitní směr vývoje antikoročních vlastností stávajících povlaků a povlakových systémů, jejich determinace v oblastech aktuálních trendů fyzikálně – mechanických

a dekorativních vlastností splňuje podmínku opodstatněné nezbytnosti a udržitelnosti povrchových úprav ve spektru technologicko - strojírenských oborů.

## Seznam literatury

- [1] KOPEC, R. *Základy nauky o povrchu a jeho úpravě*. Praha: SNTL, 1956. 220 s.
- [2] CYRUS, Z.; CHOCHOLOUŠEK, J.; KRISTOFORY, F.; VÍTEK, J.: *Kurz galvanizérů I*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2000. 151s. ISBN 80-248-0938-3
- [3] RUML, V.; SOUKUP, M.: *Galvanické pokovování*. Praha: SNTL, 1981. 324 s.
- [4] KOPEC, R.; MAŠTALÝŘ, R.; MUDROCH, O. *Přehled galvanotechniky*. Praha, 1955. 460 s.
- [5] SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů*. Praha: Ediční středisko ČVUT Praha, 1992. 176 s. ISBN 80-01-00799-5.
- [6] KRISTOFORY, F. *Studium galvanických povlaků k ochranně strojních součástí proti opotřebení*. Ostrava, 2000. 86 s. Habilitační práce na strojní fakultě VŠB – TUO na Katedře mechanické technologie.
- [7] VÍTEK, J. *Vývoj nové generace galvanických povlaků a jejich využití ve strojírenství*. Ostrava, 2004. 111 s. Habilitační práce na strojní fakultě VŠB – TUO na Katedře mechanické technologie.
- [8] AMBLARD, J.; FROMENT, M.; SPYRELLIS, N. Nickel electrocrystallization – from nucleation to textures. *Plating & Surface Finishing*. 1977, 19 s.
- [9] BARTL, D. O.; MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav*. Praha: SNTL, 1956. 448 s.
- [10] RAUB, C. J. Hydrogen in Electrodeposits: Of Decisive Importance, but Much Neglected. *Plating & Surface Finishing*. 1993, roč. 80, 30 s.

- [11] PRŮŠEK, J. a kol. *Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochran strojírenských výrobků*. SNTL: Praha, 1985. 288 s.
- [12] DVOŘÁK, J.; KORYTA, J. *Elektrochemie*. Praha, 1975. 412s.
- [13] KANIA, P. *Vlastnosti galvanických povlaků na bázi niklu a slitinových niklových povlaků*. Ostrava, 2002. 106 s. Disertační práce na strojní fakultě VŠB – TUO na katedře mechanické technologie. Vedoucí disertační práce doc. Ing. František Kristofory, CSc.
- [14] PODJUKLOVÁ, J. *Speciální technologie povrchových úprav*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1997. 76 s. ISBN 80-7078-235-8.
- [15] RAUB, C. J. Hydrogen in Electrodeposits: Of Decisive Importance, but Much Neglected. *Plating & Surface Finishing*. 1993, roč. 80, 30 s.
- [16] ASHUR, A., SHARON, J., KLEIN, I. E.: Hydrogen Embrittlement in Cadmium Plated High-strength Steel. *Ibid.* 6, 58 s.
- [17] LOWENHEIM, F. A. *Electroplating* Mc Graw-Hill Book Co. New York, 1978. s.
- [18] VÍTEK, J.; LANDA, V.; NEJEDLÝ, P. *Problémy adheze galvanických slitinových povlaků na bázi niklu - výzkumná zpráva*. Praha: SVÚM, 1983.
- [19] VÍTEK, J.; KRISTOFORY, F.; KANIA, P. Wirkung von gelöstem Lithium auf die katodische Abscheidung von Nickel/Eisen-Legierungen. *Galvanotech.* 1999, roč. 90.
- [20] MOHYLA, M. *Technologie povrchových úprav kovů*. Ostrava: VŠB TU Ostrava, 1994. 156 s. ISBN 80-7078-953-0.
- [21] CYRUS, Z.; CHOCHOLOUŠEK, J.; KRISTOFORY, F.; VÍTEK, J.: *Kurz galvanizérů*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1999.
- [22] LANDA, V. Galvanisch abgeschiedene dicke Nickel-Eisen-Schichten und ihre Eigenschaften. *Metalloberfl.* 1984, roč. 38, 103 s.
- [23] KRISTOFORY, F. *Renovace strojních součástí galvanickými povlaky*. Ostrava, 1993. 78 s. Disertační práce na strojní fakultě VŠB – TUO na katedře mechanické technologie.
- [24] MOHYLA, M.; KRISTOFORY, F.; KANIA, P.; VÍTEK, J. Ochrana pracovních ploch krystalizátorů kontilitů galvanickými povlaky. In 11. *Mezinárodní konference metalurgie a materiálů - METAL 2002*. Hradec nad Moravicí, květen 2002. ISBN 80-85988-73-9.
- [25] LANDA, V. Galvanisch abgeschiedene dicke Nickel-Eisen-Schichten und ihre Eigenschaften. *Metalloberfl.* 1984, roč. 38, s. 103.

- [26] HOLPUCH, V.; VÍTEK, J. Die elektrolytische Abscheidung einer Ni-Fe-Legierung. *Metalloberfl.* 1982, roč. 36, s. 117.
- [27] FISCHER, H. Elektrolytische abscheidung und Elektrokrystallisation von Metallen. *Springer Verlag.* 1954, s. 717.
- [28] VÍTEK, J.; LANDA, V.; NEJEDLÝ, P. *Výzkum podmínek pro elektrolytické vylučování tlustých slitinových povlaků na bázi niklu - výzkumná zpráva.* Praha: SVÚM, 1981.
- [29] PŘIBYL, R. *Komplexometrie.* Praha: SNTL, 1977. 150 s.
- [30] KUBIŠTA, Z. *Rozbory lázní pro povrchovou úpravu kovů.* Praha: SNTL, 1980. 152 s.
- [31] BARTONÍČEK, R. *Koroze a protikorozi ochrana kovů.* Praha: Academia, 1966.
- [32] VÍTEK, J.; NEJEDLÝ, P.; KRISTOFORY, F. Low-stressed nickel layers electrodeposited from a 5-sulfosalicylate bath. *Plating And Surface Finishing.* 2001, roč. 88, č. 12, s. 61 – 63. ISSN 03603164.
- [33] PHAN, N.; SCHWARTZ, M.; NOBE, K. Electrodeposition of Fe-Ni and Fe-Ni-Co Super Invar Alloys. *Plating And Surface Finishing.* 1988, roč. 75, č. 8, s. 46 – 49. ISSN 03603164.
- [34] HOLPUCH, V. *Technologie výroby galvanoplastických forem ze slitinových povlaků obsahujících nikl.* Praha: VZ ČKD, 1977.
- [35] KRAUS, L.; KUBÁTOVÁ, J.; PRNKA, T.; SHRBENÁ, J.; ŠPERLINK, K. *Nanotechnologie v České Republice 2005,* Ostrava: Repronis, 2005. 166 s. ISBN 80-7329-111-6.
- [36] RUML, V.; SOUKUP, M. *Galvanické pokovování.* Praha: SNTL, 1981. 324 s.
- [37] PRNKA, T.; ŠPERLINK, K. *Bionanotechnologie – Nanobiotechnologie – Nanomedicína.* Ostrava: Repronis, 2006. 177 s. ISBN 80-7329-134-7
- [38] OBR, L. Alkalické nebo slabě kyselé zinkování. In *39. celostátní aktiv galvanizérů.* Jihlava, únor 2006. 63 s. ISBN 80-903709-0-X.
- [39] KRISTOFORY, F.; ŠEVČÍKOVÁ, X.; FABISZ, P.; KREJČÍ, L.; NOVÁKOVÁ, J.; ŘIMOVSÁ, Z. Alternace šesti mocného chromu chromem tří mocným. In *43. celostátní aktiv galvanizérů.* Jihlava, únor 2010. s. 28 – 40. ISBN 978-80-903709-4-4.
- [40] FIALOVÁ, B. Důležité informace z evropské legislativy pro nebezpečné látky a směsi. In *44. celostátní aktiv galvanizérů.* Jihlava, únor 2011. s. 59 – 62. ISBN 978-80-903709-5-1.



- [41] BRUNCLÍK, V. Anodový membránový systém při provozování lázně Zn-Ni. In 42. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 2009. ISBN 978-80-903709-3-7.
- [42] OBR, L. Alkalické nebo slabě kyselé zinkování. In 37. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 2004. s. 28 - 35.
- [43] KŘÍŽ, V. Ekologické inovace v zinkování: Kyselé zinek a zinek-nikl bez kyseliny borité a pasivace bez kobaltu. In 45. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 2012. s. 61 - 63. ISBN 978-80-903709-6-8.
- [44] VOSTATEK, P. Korozní ochrana bez obsahu chromu. In 34. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 2001. s. 44 - 46.
- [45] RADIKS, U. Slabě kyselé slitinový elektrolyt Zn-Ni Zinc Rolyte KCI 314. In 34. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 2001. s. 47 - 50. ISBN 978-80-903709-6-8.
- [46] OBR, L. Nové výrobky pro povrchové úpravy. In 34. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 2001.
- [47] RAUS, B. Elektrokoagulace, zvrát v čištění galvanických odpadních vod. In 31. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 1998. s. 60 - 68.
- [48] ZEMANOVÁ, M.; CHOVANCOVÁ, M. Chromátovanie zinkových povlakov. In 43. *medzinárodná galvanická konferencia*, 2001. s. 54 – 58. ISBN 80-227-1552-2.
- [49] IVIC, P. Skusenosti s novými technologiemi zinkovani pre automobilový priemysel Chromátovanie zinkových povlakov. In 45. *medzinárodná galvanická konferencia*, 2003. s. 108 – 116. ISBN 80-227-1916-1.
- [50] GOLIÁŠ, P.; ROUBAL, J.; OBR, L. Pokus o srovnání pasivací s klasickými chromáty. In 35. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 2002. s. 9 - 17.
- [51] ULRICH, R. Elektrolyty pro vylučování slitinových povlaků zinku. In 32. *celostátní aktiv galvanizérů*. Jihlava, únor 1999. s. 99 - 108.
- [52] SZELAG, P.; TAITLOVÁ, J. Regenerace galvanických. In 46. *medzinárodná galvanická konferencia*, 2004. s. 38 – 46. ISBN 80-227-2085-2.
- [53] SZELAG, P. Označování galvanických povlaků v normách. In 47. *medzinárodná galvanická konferencia*, 2005. s. 95 – 102. ISBN 80-227-2255-3.
- [54] VALEŠ, M; SZELAG, P. Vývoj konverzních úprav bez sloučení  $\text{Cr}^{6+}$  pro Zn povlaky. In 48. *medzinárodná galvanická konferencia*, 2006. s. 63. ISBN 80-227-2435-1.
- [55] MALINOVSKÝ, M.; ROUŠAR, I. a kol. *Teoretické základy pochodů anorganické technologie I, Chemickoinženýrská termodynamika*, Praha: SNTL, 1987. 380 s.

- [56] DVOŘÁK, J.; KORYTA, J.; BOHÁČKOVÁ, V. *Elektrochemie*, Praha: Academia, 1975. 464 s.
- [57] RUMML, V.; SOUKUP, M. *Galvanické pokovování*, Praha: SNTL, 1981. 321 s.
- [58] KŮTEK, F. *Anorganická chemie I*. Praha: VŠCHT Praha, 1982. 185 s. ISBN 440-33305.
- [59] KŮTEK, F., *Anorganická chemie II*. Praha: VŠCHT Praha, 1982. 166 s. ISBN 440-33313.
- [60] FIŠER, O. *Fyzikální chemie*. Praha: SPN, 1983. 206 s.
- [61] RAGHAVAN, V. Fe-Zn (Iron-Zinc). *Journal of Phase Equilibria*. 2003, roč. 24, č. 6, s. 544-545. ISSN 1054-9714.
- [62] OKAMOTO, H. Ni-Zn (Nickel-Zinc). *Journal of Phase Equilibria*. 2003, roč. 24, č. 3, s. 280-281, ISSN 1054-9714.
- [63] SELSKIS, A.; RAMANAUSKAS, R. Peculiarities of Zn and Zn alloy electrodeposition from zincate electrolytes. In *International conference - Modern electroplating processes*. S 61 – 66. ISBN 83-916386-7-7.
- [64] DENNIS, J. K.; SUCH, T. E. *Nickel and chromium plating*. Woodhead publishing Ltd, 1993. 449 s. ISBN 1-85573-081-2.
- [65] POOLE, Ch. P.; OWENS, F. J. *Introduction to nanotechnology*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2003. 387 s. ISBN 0-471-07935-9.
- [66] SOCHA, J.; WEBER, J. A. *Podstawy elektrolitycznego osadzania stopów metali*. Instytut mechaniki precyzyjnej, 2001. 336 s. ISBN 83-904574-9-0.
- [67] KAUTEK, W.; SAHRE, M.; PAATSCH, W. Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings. *Electrochimica Acta*. 1994, roč. 39, č. 8/9, s. 1151 – 1157. ISSN 0013-4686.
- [68] BOWDEN, C.; MATTHEWS, A. A study of the corrosion properties of PVD Zn-Ni coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1995, roč. 76-77, s. 508 – 515. ISSN 0257-8972.
- [69] FRATESI, R.; ROVENTI, G. Corrosion resistance of Zn – Ni alloy coatings in industrial production . *Surface and Coatings Technology*. 1996, roč. 39, č. 8/9, s. 158 – 164. ISSN 0257-8972.
- [70] YADAV, A. P.; KATAYAMA, H.; NODA, K.; MASUDA, H.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments. *Corrosion science*. 2007, roč. 49, s. 3716 – 3731. ISSN 0010-938X.

- [71] LU, G. J.; ADA, E. T.; ZANGARI, G. Investigations of the effect of chromate conversion coatings on the corrosion resistance of Ni-based alloys. *Electrochimica Acta*. 2004, roč. 49, s. 1461 - 1473. ISSN 0013-4686.
- [72] LEE, J. M. Numerical analysis of galvanic corrosion of Zn/Fe interface beneath a thin electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 51, s. 3256–3260. ISSN 0013-4686.
- [73] HOTTA, H.; YATA, K.; KAMARUBIN, K. F. B.; KURIHARA, S.; TSUNODA, K.; FUKUMOTO, N.; KOJIMA, I.; KINUGASA, S. Determination of chromium(III), chromium(VI) and total chromium in chromate and trivalent chromium conversion coatings by electrospray ionization mass spectrometry. *Talanta*. 2012, roč. 88, s. 533– 536. ISSN 0039-9140.
- [74] LONG, Z. L.; ZHOU, Y. C.; XIAO, L. Characterization of black chromate conversion rating on the electrodeposited zinc–iron alloy. *Applied Surface Science*. 2003, roč. 218, s. 123–136. ISSN 0169-4332.
- [75] MACIEJ, A.; NAWRAT, G.; SIMKA, W.; PIOTROWSKI, J. Formation of compositionally modulated Zn–Ni alloy coatings on steel. *Materials Chemistry and Physics Applied*. 2012, roč. 132, s. 1095 – 1102. ISSN 0254-0584.
- [76] GAVRILA, M.; MILLET, J. P.; MAZILLE, H.; MARCHANDISE, D.; CUNTZ, J. M. Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface and Coatings Technology*. 2000, roč. 123, s. 164 - 172. ISSN 0257-8972.
- [77] BAJAT, J. B.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. Protective properties of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn–Ni alloys. *Progress in Organic Coatings*. 2004, roč. 49, s. 183 - 196. ISSN 0300-9440.
- [78] ČOS 999904. *Kovové povlaky vylučované elektrolyticky a chemicky*. Praha: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti, 2008. s. 68.
- [79] ČSN EN 1403. *Ochrana kovů proti korozi – Elektrolyticky vyloučené povlaky – Metoda specifikace všeobecných požadavků*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [80] ČSN EN ISO 2081. *Kovové a jiné anorganické povlaky – Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli*. Praha: Český normalizační institut, 2009.
- [81] ČSN EN ISO 2081. *Ochrana proti korozi – Chromátové konverzní povlaky na zinku a kadmiu*. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, 1992.

- [82] ČSN EN 12329. *Protikorozní ochrana kovů – Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [83] ČSN EN ISO 3613. *Kovové a jiné anorganické povlaky – Chromátové konverzní povlaky na zinku, kadmiu, slitinách hliníku – zinek a slitinách zinek – hliník – Metody zkoušení*. Praha: Český normalizační institut, 2011.
- [84] ČSN EN 12508. *Ochrana kovů a slitin proti korozi – Povrchová úprava, kovové a jiné anorganické povlaky – slovník*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [85] ČSN EN ISO 6158. *Kovové povlaky – elektrolyticky vyloučené povlaky chromu pro technické účely*. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [86] ČSN EN 12540. *Ochrana kovů proti korozi – Elektrolyticky vyloučené povlaky niklu, nikl-chrom, měď-nikl, měď-nikl-chrom*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [87] ČSN EN 12508. *Ochrana kovů a slitin proti korozi – Povrchová úprava, kovové a jiné anorganické povlaky – Slovník*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [88] TL 240. *Tenkovrstvé zinkové fosfátování*. Volkswagen AG, 2004.
- [89] TL 217. *Zinkové povlaky*. Volkswagen AG, 2002.
- [90] TL 227. *Lakování pozinkovaných kovových povrchů*. Volkswagen AG, 2004.
- [91] TL 260. *Lakování kovových povrchů*. Volkswagen AG, 2004.
- [92] TL 196. *Duplexní systémy povlakování pro malosériové a velkosériové díly*. Volkswagen AG, 2004.
- [93] DIN 20961. *Galvanické povlaky, Zinkové povlaky na železných materiálech*. Berlín: Německý institut pro normalizaci, 2001.
- [94] PV 1210. *Karosérie a nástavbové díly - Korozní zkouška*. Volkswagen AG, 2001.
- [95] DIN 50021. *Sprühnebelprüfungen mit verschiedenen, Natriumchlorid-Lösungen*. Berlín: Deutsches Institut für Normung, 1988.
- [96] DIN 50961. *Galvanické povlaky, Zinkové povlaky na železných materiálech, Pojmy, Zkoušení koroze a odolnosti proti korozi*. Berlín: Německý institut pro normalizaci, 2000.
- [97] TL 153. *Povlaky zinek – železo, Požadavky na povrchovou ochranu*. Volkswagen AG, 2003.
- [98] TL 244. *Legovací povlaky zinek-nikl, Požadavky na povrchovou ochranu*. Volkswagen AG, 2004.

- [99] 2000/53/ES. *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/ES o vozidlech s ukončenou životností*. Štrasburk, září 2004.
- [100] *Squidoo* [online]. 2012 [cit. 2012-03-14]. Classic Air Cooled Volkswagens. URL: <<http://www.squidoo.com/classic-volkswagen>>.
- [101] *Galvanika Fiala* [online]. 2012 [cit. 2012-03-19]. Technologie – Zinkování s chromátováním. URL: <<http://www.aa.cz/galvanika/index4.htm>>.
- [102] *Novinky.cz* [online]. 2012 [cit. 2012-02-08]. Skleněná manufaktura Volkswagenu vloni vyrobila více aut. URL: <<http://www.novinky.cz/auto/257054-sklenena-manufaktura-volkswagenu-vloni-vyrobila-vice-aut.html>>.
- [103] *AutoMotto* [online]. 2012 [cit. 2012-02-18]. Oettinger 1973 VW Beetle is the widest ever built in Europe. URL: <<http://www.automotto.com/entry/oettinger-1973-vw-beetle-is-the-widest-ever-built-in-europe/>>.
- [104] *AutoTip* [online]. 2012 [cit. 2012-02-18]. VW Brouk proti VW Beetle. URL: <<http://autotip.auto.cz/page/68107.fascinace/?&PAGE=1>>.
- [105] *Novinky.cz* [online]. 2012 [cit. 2012-03-15]. Legendární VW Brouk slaví 75 let od svého vzniku. URL: <<http://www.novinky.cz/auto/225342-legendarni-vw-brouk-slavi-75-let-od-sveho-vzniku.html>>.
- [106] *Plastime.Chemi* [online]. 2012 [cit. 2012-04-25]. Výrobní program. URL: <<http://www.chemi.cz/vyrobní-program/>>.
- [107] *První plzeňská galvanovna* [online]. 2012 [cit. 2012-04-25]. Fotografie. URL: <<http://www.galvanovna.cz/fotocz.html>>.
- [108] *Povrchová úprava* [online]. 2012 [cit. 2012-04-25]. Firmy provádějící povrchovou úpravu. URL: <<http://www.povrchovauprava.cz/inzeraty/106/chromatovani-pasivace-bezchromanova>>.
- [109] *GPÚ* [online]. 2012 [cit. 2012-03-12]. Galvanické povrchové úpravy. URL: <<http://www.gpu.cz/produkty.php>>.
- [110] *Lagus* [online]. 2012 [cit. 2012-04-08]. Díly tvářené za studena. URL: <<http://www.lagus.cz/24-dily-tvarene-za-studena.html>>.
- [111] BENEŠOVÁ, D. Povrchové úpravy ve Stuttgartu. *MM Průmyslové spektrum*. 2012, č. 4, s. 46. ISSN 1212-2572.
- [112] KREISLOVÁ, K. Vliv specifických provozních podmínek na korozní odolnost elektrolytických zinkových povlaků. *MM Průmyslové spektrum*. 2010, č. 3, s. 20. ISSN 1212-2572.

- [113] *Využití tenzidů v analytické chemii*. [online]. 2012 [cit. 2012-04-08]. URL: <[http://users.prf.jcu.cz/sima/vybrane\\_kapitoly/tenzidy\\_anal.htm](http://users.prf.jcu.cz/sima/vybrane_kapitoly/tenzidy_anal.htm)>.
- [114] *JRHess&Company, Inc.* [online]. 2012 [cit. 2012-04-08]. Critical Micelle Concentration: Measuring Surfactant Efficiency. URL: <<http://www.jrhessco.com/critical-micelle-concentration-measuring-surfactant-efficiency/>>.
- [115] SOSNOVÁ, M.; KŘÍŽ, A. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni. 2006, 68 s. Závěrečná zpráva FRVŠ 1230/2006.

## Seznam publikací autora

1. Kristofory, F.; Mikuláš, D.; Ševčíková, X.; Kander, L. Elektroformování – nekonvenční metoda výroby forem. In *Strojárska technológia a automatizácia, V. medzinárodná konferencia, Piatrová 17. – 18. 10. 2007, Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra obrábania a automatizácie*. Žilina 2007, Sborník abstraktů, s. 80–81. ISBN 978–80–89276–08–0. Přednáška na CD, 5 s. ISBN 978-80-89276-09-7.
2. KRISTOFORY, F.; MIKULÁŠ, D.; ŠEVČÍKOVÁ, X. Využití slitinových povlaků FeNi při renovaci strojních součástí, In *Strojárska technológia a automatizácia, V. medzinárodná konferencia, Piatrová 17. – 18. 10. 2007, Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra obrábania a automatizácie*. Žilina 2007, Sborník abstraktů, s. 78–79. ISBN 978–80–89276–08–0. Přednáška na CD, 3 s. ISBN 978-80-89276-09-7.
3. Kristofory, F.; Ševčíková, X.; Fabisz, P.; Římovská, Z. Výběr vhodné elektrochemicky vyloučené matrice pro kompozitní soustavy (ECC) s obsahem jemně dispergovaných karbidů, In *Sborník přednášek: 43. celostátní aktiv galvanizérů, Jihlava 2 – 3. února 2010, ČSPÚ Jihlava, 2010*, s. 46–52., ISBN 978-80-903709-4-4
4. Kristofory, F.; Ševčíková, X.; Fabisz, P.; Krejčí, L.; Petruš, J.; Římovská, Z. Alternace šestimocného chromu chromem třímocným, In *Sborník přednášek:*

43. *celostátní aktiv galvanizérů*, Jihlava 2 – 3. února 2010, ČSPÚ Jihlava, 2010, s. 28–39., ISBN 978-80-903709-4-4
5. Kristofory, F.; Ševčíková, X.; Fabisz, P.; Krejčí, L.; Petrů, J.; Římovská, Z. Problematika galvanického zinkování součástí z tvárné litiny EN-GJS-450-10, In *Sborník přednášek: 43. celostátní aktiv galvanizérů*, Jihlava 2 – 3. února 2010, ČSPÚ Jihlava, 2010, s. 14–20., ISBN 978-80-903709-4-4.
6. Petrů, J.; Petřkovská, L.; Hříbňák, D.; Ševčíková, X.; Krejčí, L. Evaluation of Machined Surface Roughness after High Speed Cutting. In *The International Conference of the Carpathian Euro-Region Specialist in Industrial Systems*. BAIA MARE : North University of BAIA MARE, 2010, s. 211-216.
7. Petrů, J.; Ševčíková, X.; Grepl, M.; Dupala, O. Evaluation of microhardness of Surface Layer after High-Speed Milling. *Technologické inženýrstvo*, 2010, roč. 7, č. 1, s. 36-39.
8. Kristofory, F.; Ševčíková, X.; Konečná, K.; Fabisz, P.; Krejčí, L.; Petrů, J.; Římovská, Z. Tribologické povlaky, In *Sborník přednášek: 44. celostátní aktiv galvanizérů*, Jihlava 1 – 2. února 2011, ČSPÚ Jihlava, 2011, s. 50–54., ISBN 978-80-903709-5-1.
9. Kristofory, F.; Garay, J.; Ševčíková, X.; Fabisz, P.; Římovská, Z. Kontinuální galvanické pokovování, In *Sborník přednášek: 44. celostátní aktiv galvanizérů*, Jihlava 1 – 2. února 2011, ČSPÚ Jihlava, 2011, s. 62–66., ISBN 978-80-903709-5-1.
10. Kristofory, F.; Ševčíková, X.; Garay, J.; Fabisz, P.; Římovská, Z. Kataforetické lakování, In *Sborník přednášek: 44. celostátní aktiv galvanizérů*, Jihlava 1 – 2. února 2011, ČSPÚ Jihlava, 2011, s. 67–70., ISBN 978-80-903709-5-1.



11. Ševčíková, X.; Obr, L.; Garay, J. Degradace galvanicky vyloučeného duplexního povlaku chromu, In *Sborník přednášek: 45. celostátní aktiv galvanizérů*, Jihlava 7 – 8. února 2012, ČSPÚ Jihlava, 2012, s. 84–90., ISBN 978-80-903709-6-8.
  
12. Ševčíková, X.; Garay, J.; Konečná, K. Galvanicky vyloučené submikroskopické kompozitní povlaky v matrici na bázi Ni, In *Sborník přednášek: 45. celostátní aktiv galvanizérů*, Jihlava 7 – 8. února 2012, ČSPÚ Jihlava, 2012, s. 97–104., ISBN 978-80-903709-6-8.

### **Poděkování**

Děkuji tímto své rodině, vedoucímu disertační práce prof. Ing. Jiřímu Hrubému CSc., za podporu a odborné vedení. Zároveň chci poděkovat zaměstnancům VŠB-TU Ostrava a všem, kteří se jakýmkoliv způsobem podíleli při realizaci této disertační práce.

Zvláštní poděkování patří doc. Ing. Františkovi Kristoforymu.